CHEMICAL LIBRARY

AUG 11 1931

1931 · NEUE FOLGE · BAND 131 · HEFT 4 bis 6

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Ausgegeben im Juli 1931

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg

K. Brand und Joseph Mahr: Beitrag zur Kenntnis der Reduktion aromatischer Mono- und Poly-Nitroverbindungen. (12. Mitteilung über die Reduktion von Nitro- und Poly-Nitroverbindungen . . 97

Mitteilungen aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen

J. Bredt: Über rac.-Camphocarbonsäure, rac.-Borneolcarbonsäure, rac.-Bornylencarbonsäure und rac.-Epicampher sowie über rac.-Epicampher-mono- und -dibromid. (Mitbearbeitet von Elisabeth Drouven, Louis Schumann und Peter Scholl). . . 132

J. Bredt: Über die cis- und die cis-trans-Camphenhydrat-meso-carbonsäure und über rac. ortho- und para-Iso-borneol-carbonsäure 137

Mitteilung aus der Anorg. Abteil. des Chem. Institutes der Universität Bonn

O. Schmitz-Dumont, B. Nicolojannis, E. Schnorrenberg und H. H. Saenger: Über die Polymerisation des Indols. II. Mitteilung. Die Einwirkung von wäßrigen Halogenwasserstoffen auf Indol. Mit 7 Figuren 146

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen

M. Busch und Richard Schmidt: Über die Kupplungsreaktion zwischen Aldehydrazonen und Diazoverbindungen. Zur Kenntnis der Formazylbildung 182

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg

Beitrag zur Kenntnis der Reduktion aromatischer Mono- und Poly-Nitroverbindungen*)

(12. Mitteilung über die Reduktion von Nitro- und Poly-Nitroverbindungen)[1])

Von **K. Brand** und **Joseph Mahr**

(Eingegangen am 18. Mai 1931)

Gemäß dem Haberschen Schema[2]) sollen aromatische Mononitroverbindungen bei der Reduktion in schwach mineralsaurer Lösung in der Hauptsache Amine liefern. Tatsächlich werden auch bei normalem Reduktionsverlauf Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen sowie die aus letzteren durch Umlagerung unter dem Einfluß von Säuren entstandenen Benzidin-Abkömmlinge nicht oder nur in ganz untergeordnetem Umfange erhalten. Ebenso tritt bei normalem Reduktionsverlaufe die Bildung von Umlagerungsprodukten der β-Arylhydroxylamine — p-Aminophenolen und Chlorarylaminen — nahezu ganz zurück.

Abweichungen von dieser Regel deuten auf einen im Sinne des Haberschen Schemas nicht normalen Reduktionsverlauf hin, der seine Ursache entweder in der Wahl ungünstiger Reduktionsbedingungen oder aber auch in einem besonders gearteten Verhalten der betreffenden Nitroverbindungen und der aus diesen hervorgehenden Reduktionsprodukte, Nitroso- und β-Hydroxylaminoaryle, haben kann, worauf weiter unten noch eingegangen werden wird.

*) Die Untersuchung wurde im chemischen Institut der Universität Gießen begonnen und im Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg zu Ende geführt. Vgl. J. Mahr, Diss. Gießen.

[1]) 11. Mitteilung: K. Brand u. A. Modersohn, Dies. Journ. [2] 120, 160ff. (1928).

[2]) Fr. Haber, Zs. f. Elektrochem. 4, 506 (1898); Fr. Haber u. C. Schmidt, Phys. Chem. 32, 271 (1900).

Das Habersche Schema gilt — entsprechend erweitert — auch für den normalen Verlauf der Reduktion aromatischer Di- und Polynitroverbindungen[3]), doch sind gerade bei der Reduktion aromatischer Di- und Polynitroverbindungen in sogenannter neutraler[4]) und in schwach mineralsaurer Lösung erhebliche Abweichungen von dem Haberschen Schema beobachtet worden. So wurden sowohl bei der chemischen[5]) als auch bei der elektrochemischen Reduktion[6]) von 1,3-Dinitrobenzol, 2,4- und 2,6-Dinitrotoluol, 1,4,6-Trinitrobenzol und anderen mehrere Nitrogruppen enthaltenden Verbindungen in schwach mineralsaurer Lösung unter Bedingungen, unter denen Mononitroverbindungen in ausgezeichneter Ausbeute Amine geben, statt der letzteren erhebliche Mengen der entsprechenden Polynitroazoxyverbindungen erhalten. Die Gründe für das anomale Verhalten der Dinitro- und Polynitroverbindungen gegen schwach mineralsaure Reduktionsmittel sind noch nicht bekannt. Die folgende Mitteilung soll einen Beitrag zur Klärung dieser Frage liefern.

Nach dem Haberschen Schema verläuft die Reduktion aromatischer Nitroverbindungen stets über Nitroso- und β-Hydroxylaminoverbindungen, und zwar sind letztere nicht nur die Quelle für die Azoxy- und Aminoverbindungen, sondern auch für Aminophenole und für Chlorarylamine.[7])

In erster Linie verdanken die Azoxyverbindungen die Bildung wohl der Vereinigung von Nitroso- und β-Arylhydroxylaminoverbindungen:

---

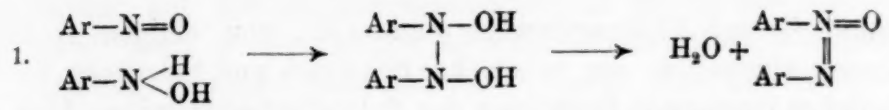
[3]) K. Brand, Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper usw. Stuttgart 1908.

[4]) Vgl. bei K. Brand u. A. Modersohn, Dies. Journ. [2] **120**, 160ff. (1928). Hier soll auf den Reduktionsverlauf in sogenannter neutraler Lösung nicht eingegangen werden.

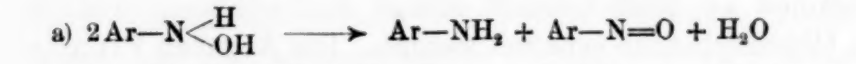
[5]) B. Flürscheim, Dies. Journ. [2] **71**, 497 (1905); B. Flürscheim u. Th. Simon, Proceed. Chem. Soc. **23**, 163 (1907); Journ. Chem. Soc. London **93**, 1463 (1908); Chem. Zentralbl. **1907**, II. 1403; **1908**, II. 939.

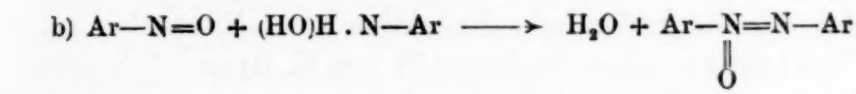
[6]) K. Brand, Ber. **38**, 4006 (1905); K. Brand u. H. Zoeller, Ber. **40**, 3324 (1907); K. Brand u. Th. Eisenmenger, Dies. Journ. [2] **87**, 487 (1913); H. Hofer u. F. Jakob, Ber. **41**, 3187 (1908).

[7]) Auf die übrigen Reduktionsprodukte, die aus Nitroverbindungen erhalten wurden, soll hier nicht eingegangen werden; vgl. dazu K. Brand, Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper usw., Stuttgart 1908.

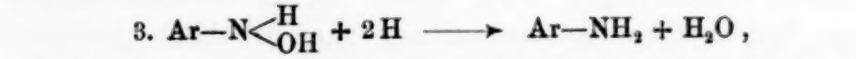


und fraglos auch dann, wenn sie aus β-Arylhydroxylaminen allein unter dem Einfluß von Basen oder Säuren neben Aminen entstehen:

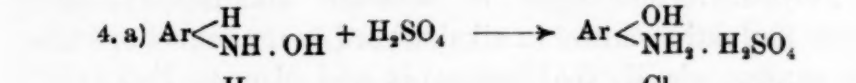


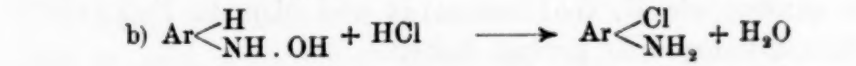


Die Amine entstehen aus den β-Arylhydroxylaminen in erster Linie durch Reduktion:



die Aminophenole und Chlorarylamine unter dem Einfluß konzentrierter Schwefel- oder Salzsäure auf β-Arylhydroxylamine:[8])





Chemische Struktur der angewandten Nitroverbindungen und die jeweils herrschenden Versuchsbedingungen bestimmen die Geschwindigkeiten der Reaktionen 1—4, und das Verhältnis dieser Geschwindigkeiten[9]) zueinander ist entscheidend für Art und Menge der entstehenden Reduktionsprodukte.

Die Reaktion 4 vollzieht sich mit bemerkenswerter Geschwindigkeit nur unter bestimmten Bedingungen, und Amino-

[8]) Über den Verlauf der Umlagerung vgl. Eug. Bamberger, Ber. 27, 1349, 1552 (1894); 28, 246 (1895); 33, 3600, 3643 (1900); 34, 61 (1901); 35, 3886 (1902); 40, 1893 (1907); Ann. Chem. 424, 297ff. (1922). — Vgl. auch Wohl, Ber. 27, 1434 (1894); W. Löb, Zs. f. Elektrochem. 3, 46 (1896); Ber. 29, 1894 (1896); E. Fromm, Ann. Chem. 396, 75—103 (1913). — Vgl. auch K. Brand, Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper usw. Stuttgart 1908.

[9]) Die Möglichkeit, daß sich Azoverbindungen auch aus dem Arylimid [Torso] Ar. N= bilden, soll hier außer Betracht bleiben. — Vgl. E. Bamberger, Ber. 33, 3606 (1900); H. Goldschmidt u. M. Eckardt, Phys. Chem. 56, 385 (1906).

phenole[10]) und Chlorarylamine entstehen, von einigen Ausnahmen abgesehen, nur in starker Schwefel- und Salzsäure bei möglichst langsamer Reduktion der β-Arylhydroxylamine. Eine Ausnahme machen nach Joh. Pinnow[11]) Verbindungen, die in o-Stellung zur Nitrogruppe eine tertiäre Amino-, eine Alkoxy- oder eine Alkylgruppe tragen. Diese Gruppen steigern die Geschwindigkeit von Reaktionen 4a und b dermaßen, daß auch bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure neben den normalen Arylaminen in beträchtlicher Menge Aminophenole und vor allem Chlorarylamine erhalten werden. Die Angaben Pinnows konnten für die kathodische Reduktion von o-Nitroanisol nach dem Boehringerschen Verfahren[12]) von K. Brand[13]) bestätigt werden.

Die sich nach Gleichung 1 (und 2) vollziehende Bildung von Azoxyverbindungen wird schon durch verhältnismäßig geringe Hydroxylionenkonzentrationen ganz erheblich beschleunigt. Aus diesem Grunde sind Azoxyverbindungen und deren Abkömmlinge die Hauptprodukte der Reduktion von Nitro- und Polynitroverbindungen in schwach alkalischer Lösung, obgleich Reduktionsmittel in alkalischer Lösung schneller wirken als in saurer, wie H. Goldschmidt und Moritz Eckardt[14]) für Zinn-2-halogenide gezeigt haben.

Aber auch bei der alkalischen Reduktion können Amine entstehen, und zwar keineswegs nur als Neben-, sondern unter bestimmten Bedingungen auch als Hauptprodukte. Gewisse Substituenten können die Azoxykondensation (1) der Nitroso- und β-Hydroxylaminoverbindungen so stark verlangsamen, daß die Reduktion der β-Arylhydroxylamine (3) auch in alkalischer

[10]) L. Gattermann, Chem. Ztg. **17**, 210 (1893); Ber. **26**, 1844 (1893); Ber. **29**, 3034, 3040 (1896); vgl. auch Ch. J. Thatcher, Chem. Zentralbl. **1922**, IV, 1129; A. S. McDaniel, L. Schneider u. A. Ballard, Chem. Zentralbl. **1923**, II, 806; L. G. Lawrie, Chem. Zentralbl. **1926**, I, 2626; Chem. Fabrik Grünau, Landshoff u. Meyer-A.-G., D. R. P. 437002; Chem. Zentralbl. **1927**, I, 805; C. J. Brockman, Chem. Zentralbl. **1927**, I. 3056.

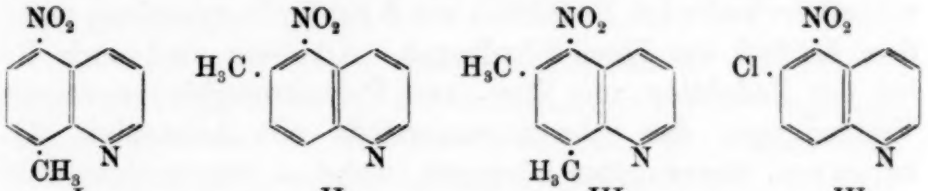
[11]) Dies. Journ. [2] **63**, 352 (1901); **65**, 579 (1902); vgl. auch W. G. Hurst u. J. F. Thorpe, Journ. Chem. Soc. London, **107**, 934—41; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 696.

[12]) D. R. P. 116942 (1899), 117007 (1900), 123813 (1900), 127815 (1901); vgl. Chilesotti, Zs. f. Elektrochem. **7**, 768 (1901).

[13]) Dies. Journ. [2] **67**, 145 (1903).

[14]) Phys. Chem. **56**, 385ff. (1906).

Lösung mit der Azoxykondensation (1) erfolgreich in Wettbewerb tritt. Kommt zu der die Azoxykondensation hemmenden Wirkung gewisser Substituenten[15]) noch eine Erhöhung der Reduktionsgeschwindigkeit der β-Arylhydroxylamine, so werden auch in alkalischer Lösung die Amine Reduktionshauptprodukte. Während das 5-Nitro-8-methyl-chinolin (I) bei der kathodischen Reduktion an Nickel in alkalischer Lösung in ganz normaler Weise Azoxy-Methylchinolin[16]) (analog I) gab, lieferten 5-Nitro-6-methyl-chinolin (II)[16]), 5-Nitro-6,8-dimethyl-chinolin (III)[16]) und 5-Nitro-6-chlorchinolin (IV)[17]) unter denselben Bedingungen immer nur die entsprechenden Amine. Elbs[16]) führt das anomale Verhalten der zuletzt genannten drei Nitrochinoline auf sterische Behinderung der Azoxykondensation der aus ihnen bei der Reduktion zwischendurch entstandenen Nitroso- und β-Hydroxyl-amino-Chinoline (analog II, III, IV) zurück.



Auch das Auftreten anomaler Reduktionszwischenprodukte mit o- und p-chinoider Struktur, welche aus den Nitrosoverbindungen durch Umlagerung und aus den β-Arylhydroxylaminen durch intramolekulare Wasserabspaltung entstehen sollen und die begreiflicherweise zur Azoxykondensation nicht befähigt sind, sondern schnell zu Aminen weiter reduziert werden, kann die alkalische Reduktion der Nitroverbindungen aus der normalen Bahn ablenken und zur ausschließlichen Bildung von Aminen führen. Hierauf führt K. Elbs[18]) das anomale Verhalten von o- und p-Nitrophenolen und Nitroaminen zurück, welche im Gegensatz zu den entsprechenden m-Verbindungen[19]) auch in alkalischer Lösung statt der normalen

[15]) E. Bamberger u. Adolf Rising, Ann. Chem. **316**, 257 (1901).

[16]) K. Elbs, Zs. f. Elektrochem. **10**, 579 (1904); vgl. Zöckler, Dissert. Gießen 1905.

[17]) Weinerth, Dissert. Gießen 1906.

[18]) K. Elbs, Zs. f. Elektrochem. **7**, 133, 141 (1900).

[19]) K. Elbs u. Kopp, Zs. f. Elektrochem. **5**, 110 (1898); **7**, 143 (1900); E. Klappert, ebenda **8**, 791 (1902).

Azoxy-, Azo- oder Hydrazoverbindungen stets nur Aminophenole und Phenylendiamine liefern. Die von Elbs gefundene Regel gilt nicht nur für die elektrochemische, sondern auch für die chemische Reduktion.

Auf einer starken Beschleunigung der Reduktion von β-Arylhydroxylaminen durch Kupferpulver und andere Stoffe beruht das Verfahren von C. Boehringer & Söhne[20]) zur Herstellung von Aminen aus Nitroverbindungen in alkalischer Lösung an Kupferkathoden. Hier drängt das dem Katholyten zugesetzte Kupferpulver die Reaktion 3 dermaßen in den Vordergrund, daß sie auch in alkalischer Lösung zur Hauptreaktion wird. Die Reduktion von Nitroverbindungen zu Aminen mit Hilfe von Mischungen aus Eisen-2-salzen und basischen Verbindungen gehört zu den schon lange in Gebrauch befindlichen Laboratoriumsmethoden[21]) und beruht fraglos auf der sehr schnell verlaufenden Reduktion von β-Arylhydroxylaminen unter dem Einfluß von Eisen-2-hydroxyd. Alkalisch sind auch die bei der Reduktion von Nitro- und Polynitroverbindungen mit Verbindungen des Schwefelwasserstoffs mit Ammoniak, Alkalien usw. angewandten Lösungen, wobei — von wenigen wohl geklärten Ausnahmen abgesehen — Amine als Hauptprodukte erhalten werden. Es kann kein Zweifel darüber sein, daß auch hier das Reduktionsergebnis durch die starke Reduktionswirkung der Schwefelwasserstoff-Abkömmlinge bedingt ist.[22])

Verhältnismäßig langsam verläuft die Bildung von Azoxyverbindungen (1 und 2) im allgemeinen in sogenannten neutralen Lösungen. Da in diesen Lösungen — wie aus den Arbeiten von H. Goldschmidt und Mitarbeitern[23]) mit einiger Berechtigung gefolgert werden darf — die Reduktionsgeschwindigkeit der β-Arylhydroxylamine obendrein keinen sehr hohen Betrag erreicht und wohl sicher unter dem in alkalischer oder

---

[20]) D. R. P. 130742, 131404; vgl. hierzu K. Elbs u. K. Brand, Zs. f. Elektrochem. 8, 788 (1902).

[21]) Z. B. Houben-Weyl, Die Methoden der organischen Chemie, G. Thieme, Leipzig; vgl. auch R. C. Snowdon, Journ. Phys. Chem. 15, 797 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 647; H. C. Allen, Journ. Phys. Chem. 16, 131 (1912) und Chem. Zentralbl. 1912, I, 1302.

[22]) Vgl. eingehende Ausführung hierüber bei K. Brand, Dies. Journ. [2] 74, 449 ff. (1906).

[23]) Vgl. Anmerkung 30, S. 104.

mineralsaurer Lösung zurückbleibt, so bedient man sich zur Herstellung von β-Arylhydroxylaminen möglichst neutraler und auch während der Reduktion möglichst neutral bleibender Lösungen.[24])

Aber auch in mineralsaurer Lösung erfährt die Azoxybildung (1 u. 2) nur eine mäßige Beschleunigung, während hier die Reduktion der β-Arylhydroxylamine verhältnismäßig rasch, jedenfalls rascher als in neutraler Lösung, vor sich geht[23]) und durch passende Auswahl der Reduktionsmittel und Versuchsbedingungen noch erheblich gesteigert werden kann. Berücksichtigt man noch, daß viele Amine in saurer Lösung, wohl infolge von Salzbildung, weniger leicht verändert werden als in alkalischer Lösung, so versteht man ohne weiteres, daß sowohl im Laboratorium als auch in der Technik die Herstellung der Amine vorwiegend durch saure Reduktion[25]) der Nitroverbindungen erfolgt.

Es wäre aber falsch, anzunehmen, daß die Bildung von Azoxyverbindungen bei der sauren Reduktion a priori überhaupt ausgeschlossen ist; sie ist vielmehr auch hier unter bestimmten Bedingungen durchaus möglich und erfolgt, wenn die Reduktionsgeschwindigkeit der β-Arylhydroxylamine stark herabgesetzt wird und diese dann den Reaktionen 1 und 2 anheimfallen. Aus diesem Grunde bereitete namentlich bei der kathodischen Reduktion in saurer Lösung die Ausschaltung der Bildung von Azoxyverbindungen und deren Umwandlungsprodukten zunächst erhebliche Schwierigkeiten. Häussermann[26]) erhielt bei der Reduktion von Nitrobenzol in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung in der Hauptsache Benzidin neben Diphenylin, Azoxybenzol, wenig Anilin und p-Phenetidin. Ähnlich verhielt sich o-Nitrotoluol, während p-Nitrotoluol vorwiegend p-Toluidin lieferte. Beim Ersatz der Platin- durch Blei- oder Zinkkathoden erhielt Elbs[27]) aber als Hauptprodukt Anilin, weil an letzteren (aus

[24]) Literatur über die β-Arylhydroxylamine vgl. 11. Mitteilung von K. Brand u. A. Modersohn, dies. Journ. [2] **120**, 160ff. (1928).

[25]) Abgesehen von der Reduktion mit Schwefelwasserstoff-Abkömmlingen.

[26]) Chem. Ztg. **1893**, 129, 209.

[27]) Chem. Ztg. **1893**, 209; Zs. f. Elektrochem. **2**, 472 (1896); Elbs u. Silbermann, Zs. f. Elektrochem. **7**, 589 (1901); vgl. auch W. Löb, Zs. f. Elektrochem. **4**, 430 (1898).

hier nicht zu erörternden Gründen) die β-Arylhydroxylamine viel schneller reduziert werden als an Platin, und diese somit den Reaktionen 1 und 2 entgehen. Denselben Effekt wie Elbs erzielte die Firma C. F. Boehringer & Söhne in ihrem von Max Buchner ausgearbeiteten Verfahren zur elektrochemischen Darstellung von Aminen[28]) durch Zugabe von Wasserstoffüberträgern (Zinn-, Kupfersalzen u. dgl.) zu dem Katholyten, welche für eine rasche Weiterreduktion der β-Arylhydroxylamine sorgen.

Aber selbst bei der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen nach dem eleganten und zuverlässigen Boehringerschen Verfahren[28]) werden gelegentlich Azoxyverbindungen und deren Umwandlungsprodukte erhalten[29]), und zwar namentlich dann, wenn der Mineralsäuregehalt des Katholyten im Verlaufe der Reduktion infolge Neutralisation und Abwanderung abnimmt. Dies hat der eine von uns früher im Praktikum sogar bei der Reduktion von Nitrobenzol beobachten können, wenn seitens der Praktikanten die dem Katholyten zugesetzte Säuremenge nicht genügend hoch bemessen worden war. Der Grund für diese Mißerfolge ist leicht zu erkennen. Mit abnehmender Säurekonzentration sinkt auch die Reduktionsgeschwindigkeit der β-Arylhydroxylamine[30]), die infolgedessen den Reaktionen 1 und 2 in sich immer mehr verstärkendem Maße anheimfallen.

Ganz besonders auffallend ist die Bildung von Azoxyverbindungen, die unter bestimmten Bedingnngen sogar zur Hauptreaktion werden kann, bei der Reduktion aromatischer Dinitro- und Polynitroverbindungen in mineralsaurer Lösung, und zwar sowohl auf chemischem als auch auf elektrochemischem Wege. Da auch hier der Verlauf der kathodischen Reduktion

---

[28]) D. R. P. 116942, 117007, 123813, 127815; vgl. auch Chilesotti, Zs. f. Elektrochem. **7**, 768 (1901); Meister, Lucius u. Brüning, D. R. P. 168273.

[29]) M. Stolaroff, Dissert. Gießen (1909), auf Veranlassung von K. Elbs; Weinerth, Dissert. Gießen (1906), auf Veranlassung von K. Elbs; K. Brand u. E. Stohr, Ber. **39**, 4058 (1906).

[30]) H. Goldschmidt u. K. Jngebrechtsen, Phys. Chem. **48**, 435 (1904); H. Goldschmidt u. E. Sunde, Phys. Chem. **56**, 1 (1906); H. Goldschmidt u. A. Braanaas, Phys. Chem. **96**, 180 (1920); H. Goldschmidt, E. Storm u. O. Hassel, Phys. Chem. **100**, 197 (1922).

die Ursachen für das anomale Verhalten der Polynitroverbindungen wenigstens teilweise erkennen läßt, so sei kurz auf diese eingegangen.

Reduziert man z. B. m-Dinitrobenzol nach dem oben genannten Verfahren von Boehringer & Söhne in Gegenwart von Zinn- oder Kupfersalzen bei einem Säuregehalt des Katholyten, der unter sonst gleichen Bedingungen die glatte Reduktion von Nitrobenzol in Anilin gewährleistet, so ist das gesamte in Form von Salzen dem Katholyten zugesetzte Zinn oder Kupfer auf der Kathode schon dann abgeschieden, wenn noch der größte Teil des m-Dinitrobenzols unverändert ist. Daraus folgt ohne Zweifel, daß die als Reduktionsbeschleuniger zugesetzten Salze weder mit dem Dinitrobenzol selbst, noch mit etwa daraus entstandenem m-Nitrophenylhydroxylamin unter den geschilderten Bedingungen in Reaktion getreten sind. Daß unter diesen Umständen etwa gebildetes m-Nitrophenylhydroxylamin der Azoxykondensation nach 1 oder 2 anheimfällt, ist begreiflich.

Sorgt man aber durch einen reichlich bemessenen Zusatz von konz. Salzsäure dafür[31]), daß die dem Katholyten zugesetzten Zinn- und Kupfersalze mit dem m-Dinitrobenzol und m-Nitrophenylhydroxylamin in rasche Wechselwirkung treten, so bleibt die Bildung von m,m'-Dinitroazoxybenzol aus, und man erhält m-Nitranilin. In welch hohem Maße unter diesen Bedingungen z. B. Kupfersalze an den Reduktionsvorgängen beteiligt sind, geht deutlich daraus hervor, daß nicht nur die anfangs dem Katholyten zugefügten Kupfersalze gelöst bleiben, sondern auch Kupferionen von der Kupferkathode während der Elektrolyse in den Katholyten übertreten.

Ähnlich wie bei der kathodischen Reduktion verhalten sich die Polynitroverbindungen bei der namentlich von Flürscheim[32]) studierten chemischen Reduktion mit Zinn-2-chlorid und Salzsäure. Auch hier liefert m-Dinitrobenzol um so mehr m,m'-Dinitroazoxybenzol, je mäßiger die Salzsäurekonzentration ist.

[31]) K. Brand, Ber. 38, 4006 (1905). Salzsäuregehalt des Katholyten 10%.

[32]) Dies. Journ. [2] 71, 497ff. (510) (1905); B. Flürscheim u. Th. Simon, Proceed. Chem. Soc. 23, 163 (1907); Journ. Chem. Soc. 93, 1463 (1908); Chem. Zentralbl. 1908, II, 939.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß einer der Gründe für das auffallend abweichende Verhalten der Polynitroverbindungen bei der Reduktion in schwach mineralsaurer Lösung die mit der Abnahme der Säurekonzentration parallel verlaufende Verminderung der Reduktionsgeschwindigkeit der der β-Arylhydroxylamine ist. Aber diese zuerst von Goldschmidt und Mitarbeitern[30]) an Mononitroverbindungen beobachtete Erscheinung allein vermag die ungewöhnlich reichliche Bildung von Azoxyverbindungen aus Polynitroverbindungen auch in mineralsaurer Lösung nicht zu erklären. Das Verhalten der Polynitroverbindungen fordert vielmehr die Annahme einer besonders großen Bildungsgeschwindigkeit der von ihnen sich ableitenden Azoxyverbindungen auch unter den in schwach mineralsaurer Lösung herrschenden Versuchsbedingungen. Diese Annahme führt aber zu der wichtigen Frage nach der Ursache für eine solche außergewöhnlich hohe Bildungsgeschwindigkeit der Azoxyverbindungen.

Flürscheim[32]) hat schon vor mehreren Jahren für das anomale Verhalten der Polynitroverbindungen bei der Reduktion in schwach mineralsaurer Lösung eine Erklärung zu geben versucht, von der hier nur die wichtigsten und charakteristischsten Teile erörtert werden sollen. Nach Flürscheim[32]) geht der eigentlichen Azoxykondensation (1) eine molekulare Anlagerung von Nitroso- und Hydroxylaminoverbindungen, vermittelt durch je ein ungesättigtes (dreiwertiges) Stickstoffatom, im Sinne folgender Gleichung voraus:

$$5.\quad C_6H_5.NO + HO.NH.C_6H_5 = C_6H_5.\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{N}\ldots NH.(OH).C_6H_5 =$$

$$H_2O + C_6H_5.\overset{\overset{\displaystyle O}{\diagup\!\!\diagdown}}{N\text{---}N}.C_6H_5$$

Die Voraussetzung für das Zustandekommen der Azoxykondensation (1) ist mithin nach Flürscheim das Vorhandensein dreiwertiger Stickstoffatome in den Nitroso- und Hydroxylaminoverbindungen, eine Bedingung, welche bei Reduktion in alkalischer Lösung immer erfüllt ist, nicht aber oder nur in begrenztem Maße in mineralsaurer Lösung. In letzterer können nach Ansicht von Flürscheim unter Übergang von drei- in fünfwertigen, also gesättigten Stickstoff mineralsaure Salze der β-Arylhydroxylamine entstehen, welche wegen ihres gesättigten

Stickstoffs nicht mehr zu molekularer Anlagerung an die Nitrosoverbindungen und damit auch nicht mehr zur Azoxykondensation befähigt sind. Vielmehr vermag der fünfwertige Stickstoff die Restaffinität des Sauerstoffs in der Hydroxylaminogruppe nicht mehr zu sättigen, so daß dieser sich mit Wasserstoff verbindet, was die Reduktion der β-Arylhydroxylamine zu Aminen zur Folge hat:

$$6.\quad C_6H_5.NH_2.Cl.OH + H_2 = C_6H_5.\overset{H}{NH_2}.Cl.O\ldots H_2 = H_2O + C_6H_5.NH_3.Cl$$

Das Verhältnis, in dem die Mengen der bei der Reduktion von Nitroverbindungen in mineralsaurer Lösung entstehenden Azoxy- und Aminoverbindungen zueinander stehen, wird nach Flürscheim mithin wesentlich bestimmt durch das Mengenverhältnis des freien zu dem an Mineralsäure gebundenen β-Arylhydroxylamins.

Die Salze der einfachen β-Arylhydroxylamine mit Mineralsäuren sind nach Flürscheim nur wenig hydrolytisch gespalten, deshalb neigen diese β-Arylhydroxylamine in mineralsaurer Lösung auch nur wenig zur Azoxykondensation und werden hier zu Aminen reduziert. Da die Basizität der β-Arylhydroxylamine aber durch Einführung sogenannter negativer Gruppen (z. B. NO_2) abnimmt, so sind die Salze dieser β-Arylhydroxylamine stärker hydrolysiert als die der einfachen β-Arylhydroxylamine. Infolgedessen sind bei Reduktion von Nitroverbindungen, die zu β-Arylhydroxylaminen von geringer Basizität führen — deren Salze mithin weitgehend hydrolytisch gespalten sind —, die Bedingungen zur Bildung von Azoxyverbindungen durchaus günstig. Da die Hydrolyse von Salzen schwacher Basen der Säurekonzentration umgekehrt proportional ist, so wird der Gehalt der Reduktionsflüssigkeit an freien β-Arylhydroxylaminen mit ungesättigtem (dreiwertigem), also kondensationsfähigem Stickstoff mit zunehmender Säurekonzentration ab-, mit sinkender Säurekonzentration aber zunehmen. Bei der Reduktion von Polynitroverbindungen mit Zinnchlorür und Salzsäure wird daher die Menge der erhaltenen Azoxyverbindungen mit zunehmender Säurekonzentration kleiner und mit abnehmender Säurekonzentration größer werden. Hiermit stehen nach Flürscheim die von ihm gewonnenen Versuchsergebnisse in Einklang.

Die von Flürscheim über die Bildung von Azoxyverbindungen bei der sauren Reduktion entwickelten Anschauungen sind zunächst recht überzeugend. Bei näherer Prüfung derselben ergibt sich aber, daß mit ihnen viele zweifellos richtige Beobachtungen, die bei der Reduktion aromatischer Mono- und Polynitroverbindungen gemacht worden sind, nicht in rechten Einklang gebracht werden können. Hierauf hat der eine von uns, soweit das Verhalten von Dinitro- und Polynitroverbindungen gegenüber Schwefelammonium und den Sulfiden des Natriums in Frage kommt, bereits früher hingewiesen.[33]) Die damals schon ausführlich dargelegten Bedenken gegen die Flürscheimschen Ausführungen müssen nicht nur aufrechterhalten werden, sondern sie verstärken sich noch auf Grund von inzwischen bei der Reduktion aromatischer Polynitroverbindungen gemachten Erfahrungen.

In besonders scharfem Gegensatz stehen die Annahmen von Flürscheim zu dem Verhalten von Nitro- und Polynitroverbindungen gegenüber fast neutralen Reduktionsmitteln mit mäßiger Reduktionswirkung. Wäre die von Flürscheim für den anomalen Reduktionsverlauf aromatischer Polynitroverbindungen in mineralsaurer Lösung gegebene Erklärung richtig, so müßte man erwarten, daß Mono- und vor allen Dingen auch Polynitroverbindungen bei der Reduktion in fast neutraler Lösung in Azoxyverbindungen oder deren Abkömmlinge verwandelt würden. Denn in fast neutraler, d. h. in ganz schwach alkalischer oder ganz schwach essigsaurer Lösung[34]), besteht überhaupt keine Möglichkeit zur Bildung von auch nur einigermaßen beständigen Salzen der β-Aryl- oder β-Nitroarylhydroxylamine mit Säuren, welche die Azoxykondensation im Sinne von Flürscheim verhindern oder auch nur hemmen könnten. Wenn über die Beständigkeit von Salzen der β-Aryl- und β-Nitroarylhydroxylamine mit Säuren auch experimentell sicher gestützte Angaben noch fehlen, und wir über deren Eigenschaften nur auf Vermutungen und Analogieschlüsse angewiesen sind, so steht doch fest, daß die Salzbildung der β-Aryl- und β-Nitroarylhydroxylamine in ganz schwach essigsaurer Lösung viel weniger vollkommen ist als selbst in schwach mineralsaurer Lösung. Nach Flürscheim soll aber schon in schwach

[33]) Vgl. Anm. 22. [34]) Vgl. Anm. 4.

mineralsaurer Lösung die Salzbildung der β-Nitroarylhydroxylamine zur Verhinderung der Azoxykondensation nicht mehr ausreichen, und dies dürfte doch in noch viel höherem Maße in schwach essigsaurer Lösung zu erwarten sein. Dennoch lassen sich sowohl Mono- als auch Polynitroverbindungen unter sachgemäß gewählten Bedingungen in fast neutraler Lösung mit recht guter Ausbeute sowohl auf elektrochemischem[35]) als auch auf chemischem Wege in β-Aryl- und β-Nitroarylhydroxylamine[36]) überführen.

Zur Erklärung des seinen Ausführungen widersprechenden Reduktionsverlaufs von Polynitroverbindungen mit Salzen des Schwefelwasserstoffs, der je nach den Versuchsbedingungen β-Nitroarylhydroxylamine oder Amine liefert, erörtert Flürscheim[37]) zwei Möglichkeiten: Entweder werden die normalen Reduktionszwischenprodukte — Nitroso- und Hydroxylaminoverbindungen — durch Schwefelwasserstoff mit unendlich großer Geschwindigkeit weiter reduziert und so der Azoxykondensation entzogen, oder aber an Stelle der Reduktionszwischenprodukte entstehen schwefelhaltige, zur Azoxykondensation nicht befähigte Verbindungen. Flürscheim hat der zweiten Möglichkeit den Vorzug gegeben. Aber auch heute noch fehlt jeder bündige Beweis für Bildung und Existenz solcher schwefelhaltiger Reduktionszwischenprodukte.[38])

Die Bildung solcher anomaler Zwischenprodukte bei der Reduktion von Nitro- und Polynitroverbindungen mit Zinkstaub in fast neutraler Lösung oder auf elektrochemischem Wege bedarf einer ernstlichen Erörterung nicht. Aber auch eine besonders schnelle Reduktion von β-Aryl- und β-Nitroarylhydroxylaminen zu Aminen kommt als Ursache für das von der Flürscheimschen Anschauungen abweichende Verhalten der Nitro- und Polynitroverbindungen bei der Reduktion in fast neutraler Lösung kaum in Frage. Denn man wählt doch die Versuchsbedingungen bei der elektrochemischen und chemischen Darstellung von β-Aryl- und β-Nitroarylhydroxylaminen ganz selbstverständlich so, daß die letzteren möglichst langsam weiterreduziert werden.

---

[35]) Vgl. Anm. 6. [36]) Vgl. Anm. 24.

[37]) Dies. Journ. [2] 71, 535 (1905).

[38]) Vgl. hierzu K. Brand, dies. Journ. [2] 74, 449 (1906).

Früher konnte gegen die Ausführungen eingewandt werden, daß nach Feststellungen von Brand[39]) m-Dinitrobenzol bei der Reduktion mit Zinkstaub in Chlorcalciumlösung statt des erwarteten m-Nitro-β-phenylhydroxylamins Umwandlungsprodukte des letzteren, wahrscheinlich m,m'-Dinitroazoxybenzol und Polyazoxyverbindungen, liefert. Diese Beobachtung steht aber nur in scheinbarem Einklang mit den von Flürscheim entwickelten Anschauungen, denn inzwischen konnten Brand und Modersohn[40]) den Beweis erbringen, daß bei der Reduktion von m-Dinitrobenzol mit Zinkstaub in Chlorcalciumlösung während der Reduktion eine deutlich alkalische Reaktionsflüssigkeit entsteht, welche die Bildung von Azoxyverbindungen außerordentlich begünstigt. Verhindert man durch mäßigen Zusatz von Essigsäure das Auftreten alkalischer Reaktion in der Reduktionsflüssigkeit, so erhält man in guter Ausbeute m-Nitro-β-phenylhydroxylamin. Somit bleibt also der Widerspruch zwischen den Ergebnissen der Reduktion von Polynitroverbindungen in fast neutraler Lösung und der Flürscheimschen Erklärung für das anomale Verhalten der Polynitroverbindungen bei deren Reduktion in schwach mineralsaurer Lösung bestehen, und es müssen hierfür andere Ursachen gesucht werden.

E. Bamberger und A. Rising[41]) haben vor längerer Zeit festgestellt, daß Methylgruppen in o- und p-Stellung zur Nitroso- und Hydroxylaminogruppe die Bildungsgeschwindigkeit der entsprechenden Azoxyverbindungen herabsetzen. Diese Beobachtung hat den einen von uns schon früher auf die Vermutung gebracht, daß es auch Atome und Atomgruppen gibt, welche die Azoxykondensation beschleunigen.[42]) Aus diesem Grunde hat derselbe schon vor dem Kriege Herrn Kowallek[43]) veranlaßt, die Bildungsgeschwindigkeit einiger Azoxyverbindungen zu messen. Die Arbeit mußte aber bei Kriegsausbruch abgebrochen werden und konnte nach dem Kriege von Herrn

---

[39]) Ber. 38, 4006 (1905).

[40]) Dies. Journ. [2] **120**, 160 (1928).

[41]) Ann. Chem. **316**, 257 (1901).

[42]) K. Brand, Die elektrochem. Reduktion organischer Nitrokörper usw. Stuttgart 1908, S. 59.

[43]) Dissert. Gießen 1922.

Kowallek nicht fortgesetzt werden. Die damals erhaltenen Ergebnisse reichten zu einer einigermaßen sicher fundierten oder gar erschöpfenden Antwort auf die gestellte Frage noch nicht aus, wenn sie auch schon die Richtigkeit der von Brand geäußerten Vermutung deutlich erkennen ließen. Gemeinsam mit Herrn Kowallek wurden nur die Bildungsgeschwindigkeiten von Azoxybenzol, von den drei isomeren Dichlorazoxybenzolen und von m,m'-Dinitroazoxybenzol bestimmt. Bei Wiederaufnahme der Untersuchungen gab uns die inzwischen gefundene bequeme chemische Darstellungsmethode für Nitro-β-arylhydroxylamine die Möglichkeit, die Messungen auf eine breitere Basis zu stellen, als dies vorher möglich war. Die Meßmethode wurde verbessert und die gemeinsam mit Herrn Kowallek ausgeführten Bestimmungen nachgeprüft. In den meisten Fällen erhielten wir die gleichen oder aber ähnliche Resultate wie früher, doch war die Übereinstimmung der Konstanten jetzt besser als bei der ersten Untersuchung.

Die Besprechung der erhaltenen Versuchsergebnisse soll weiter unten eingehend erfolgen; hier sei nur gesagt, daß die Bildungsgeschwindigkeit von 3,3'-Dinitroazoxybenzol (F), 2,2'-Dinitro-4,4'-azoxytoluol (G) und von 6,6'-Dinitro-2,2'-azoxytoluol (H) bei 0^0 in neutraler Lösung ganz erheblich größer ist als diejenige von Azoxybenzol (A), 4,4'-Azoxytoluol (D) und 2,2'-Azoxytoluol (B). In der beträchtlichen Beschleunigung, welche eine Nitrogruppe in m-Stellung zur Nitroso- und Hydroxylaminogruppe der Azoxykondensation erteilt, ist die Ursache für das anomale Verhalten der Dinitro- und Polynitroverbindungen bei der Reduktion in schwach mineralsaurer Lösung zu suchen. Wenn in stark mineralsaurer Lösung die Ausbeuten an Nitro- und Polynitroarylaminen steigen und die der Dinitro- und Polynitroazoxyverbindungen zurückgehen, so hat dies seinen Grund nicht in einer die Azoxykondensation lähmenden Salzbildung der β-Nitroarylhydroxylamine, sondern in der der Säurekonzentration proportional steigenden Reduktionsgeschwindigkeit[44]) der β-Nitroarylhydroxylamine (3), welche diese der Azoxykondensation (1 u. 2) entzieht.

---

[44]) Vgl. Anm. 30.

Messung der Bildungsgeschwindigkeit aromatischer Azoxyverbindungen

I. Herstellung der β-Arylhydroxylamine und Nitrosoverbindungen

β-Arylhydroxylamine und Nitrosoverbindungen wurden nach bereits bekannten Methoden erhalten und durch Umkrystallisieren gereinigt.

A. β-Phenylhydroxylamin (Schmp. 81°) und Nitrosobenzol (Schmp. 68°).[45])

B. β-2-Tolylhydroxylamin (Schmp. 44° aus Benzol und Petroläther) und 2-Nitrosotoluol (aus letzterem mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 erhalten; Schmp. 72—73°, aus einer kochenden alkoholischen Lösung 1 + 2).[46])

C. β-3-Tolylhydroxylamin (Schmp. 68—69°, aus Benzol und Petroläther) und 3-Nitrosotoluol (wie 2-Nitrosotoluol; Schmp. 53°).[47])

D. β-4-Tolylhydroxylamin (Schmp. 93—94°) und 4-Nitrosotoluol (Schmp. 48—49°; wie 2-Nitrosotoluol).[48])

E. 2,4-Dimethyl-β-phenylhydroxylamin (Schmp. 64 bis 65°) und 2,4-Dimethylnitrosobenzol (Schmp. 41,5°; wie 2-Nitrosotoluol).[49])

F. 3-Nitro-β-phenylhydroxylamin (Schmp. 118°; aus Benzol) und 3-Nitro-nitrosobenzol (Schmp. 90—91°; wie 2-Nitrosotoluol).[50])

G. 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol (Schmp. 108—109°; aus Benzol) und 2-Nitro-4-nitrosotoluol (aus dem letzteren mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4; Schmp. 87°, aus Alkohol).[51])

H. 6-Nitro-2-hydroxylaminotoluol (Schmp. 120—121°; aus Chloroform) und 6-Nitro-2-nitrosotoluol (aus dem

---

[45]) Gattermann-Wieland, „Die Praxis des organischen Chemikers" 19. Aufl. (1925), S. 156 u. 160.

[46]) E. Bamberger u. A. Rising, Ann. Chem. **316**, 278 (1901).

[47]) E. Bamberger u. A. Rising, Ann. Chem. **316**, 283 (1901).

[48]) E. Bamberger u. A. Rising, Ann. Chem. **316**, 281 (1901).

[49]) E. Bamberger u. F. Brady, Ber. **33**, 3642 (1900).

[50]) K. Brand u. A. Modersohn, Dies. Journ. [2] **120**, 171 (1928).

[51]) K. Brand u. A. Modersohn, Dies. Journ. [2] **120**, 172 (1928).

letzteren mit $K_2Cr_2O_7$ und und H_2SO_4; Schmp. 121—122° aus Alkohol, während Brand und Zöller 117° fanden).[52])

I. 2-Chlor-β-phenylhydroxylamin war bisher von R. D. Haworth und A. Lapworth[53]) nur als Öl erhalten worden, während wir die Verbindung nach der von Brand und Modersohn[54]) für die Darstellung von m-Nitro-β-phenylhydroxylamin angegebenen Vorschrift in Krystallen erhielten.

Die alkoholische Reaktionsflüssigkeit wurde nach beendeter Reduktion sofort abgekühlt, vom Zinkoxydschlamm abgesaugt und das gelbe bis braune Filtrat auf dem Wasserbade unter vermindertem Druck vom größten Teil des Alkohols befreit. Der trübe, braune Destillationsrückstand schied beim Eingießen in Eiswasser ein braunes Öl ab, welches in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther möglichst vollständig unter vermindertem Druck entfernt und das zurückgebliebene Öl 2—3 Tage im Frigidär bei −2° gehalten. Beim Reiben mit einem Glasstabe wurde nunmehr das abgekühlte braune Öl fest, doch schmolzen die ausgeschiedenen unreinen Krystalle schon bei Raumtemperatur und hielten sich nur im Frigidär. Schließlich gelang es aber, durch mehrmaliges Umkrystallisieren der leicht zerfließlichen Krystallmasse aus Petroläther das 2-Chlor-β-phenylhydroxylamin in ganz farblosen, reinen Nädelchen vom Schmp. 53—54° zu erhalten.

0,2138 g Subst.: 0,2146 g AgCl.

C_6H_6NOCl Ber. Cl 24,7 Gef. Cl 24,8

Die durch Titration bestimmte Ausbeute an unreinem 2-Chlor-β-phenylhydroxylamin betrug 75%, an reinem Produkt aber ganz erheblich weniger. 2-Chlor-nitrosobenzol wurde aus dem 2-Chlor-β-phenylhydroxylamin in üblicher Weise mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhalten. Es zeigte aus Alkohol umkrystallisiert den Schmp. 65,5—66,5°, während R. D. Haworth und A. Lapworth[53]) ihn bei 56—57° fanden.

---

[52]) K. Brand u. H. Zöller, Ber. **40**, 3324ff. (1907); K. Brand u. A. Modersohn, Dies. Journ. [2] **120**, 172, (1928).

[53]) Journ Chem. Soc. London **119**, 768—777 (1921); Chem. Zentralbl. **1921**, III, 720.

[54]) Dies. Journ. [2] **120**, 171 (1928).

K. 3-Chlor-β-phenylhydroxylamin (erhalten nach Brand und Modersohn[54]); Schmp. 49° aus Benzol)[55]) und 3-Chlornitrosobenzol (aus letzterem mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4; Schmp. 72° aus Alkohol).[55])

L. 4-Chlor-β-phenylhydroxylamin (erhalten nach Brand und Modersohn[54]); Schmp. 87—88° aus Benzol)[56]) und 4-Chlornitrosobenzol (aus letzterem mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4; Schmp. 87° aus Alkohol).[56])

II. Meßverfahren

Den zeitlichen Verlauf der Azoxykondensation (2) haben schon E. Bamberger und A. Rising[57]) untersucht. Sie verfolgten das Fortschreiten der Azoxykondensation bei 15,2—15,3° durch Bestimmung der in der Reaktionsflüssigkeit noch vorhandenen Menge an unverändertem β-Arylhydroxylamin. Hierzu diente die Reduktion von Fehlingscher Lösung durch β-Arylhydroxylamine:

$$R.N{<}^{H}_{OH} + 2Cu(OH)_2 \longrightarrow R.NO + Cu_2O + 3H_2O$$

Bamberger und Rising entnahmen nach bestimmten Zeiten aus der Reaktionsflüssigkeit Proben, ließen diese auf Fehlingsche Lösung einwirken und schlossen aus der Menge des entstandenen Kupfer-1-oxyds auf die Menge an noch unverändertem β-Arylhydroxylamin und hieraus weiter auf den Stand der Azoxykondensation.

Für unsere Zwecke war dieses Verfahren zu wenig genau. Deshalb benutzten wir ein Verfahren, das mit gutem Erfolg bereits H. Goldschmidt und E. Sunde[58]) angewandt haben.

---

[54]) Dies. Journ. [2] **120**, 171 (1928).

[55]) R. D. Haworth u. A. Lapworth, Journ. Chem. Soc. London **119**, 773 (1921); C. **1921**, III, 720.

[56]) E. Bamberger, Ber. **28**, 249 (1895); E. Bamberger u. M. Knecht, Ber. **29**, 864 (1896); E. Bamberger u. O. Baudisch, Ber. **42**, 3581 (1909); K. Brand, Ber. **38**, 3078 (1905); R. D. Haworth u. A. Lapworth, Journ. Chem. Soc. London **119**, 770 (1921); C. **1921**, III, 720; W. Ham, Diss. Zürich 1904; E. Bamberger u. O. Baudisch, Ber. **45**, 2057 (1912).

[57]) Ann. Chem. **316**, 257 (1901).

[58]) Zs. phys. Chem. **56**, 1 (1906).

Jod verwandelt β-Arylhydroxylamine schon in der Kälte sehr schnell in Nitrosoverbindungen, wobei Jodwasserstoff entsteht. Da dieser Nitrosoverbindungen reduziert, so ist die Reaktion zwischen β-Arylhydroxylaminen und Jod umkehrbar:

$$R.N<^{H}_{OH} + J_2 \rightleftharpoons R.N{=}O + 2HJ,$$

und bei einem genügend großen Überschuß an Jodwasserstoff kann letzterer die β-Arylhydroxylamine sogar zu den entsprechenden Aminen reduzieren. Bindet man aber den bei der Wechselwirkung zwischen β-Arylhydroxylaminen und Jod entstehenden Jodwasserstoff mit Natriumacetat, so wird bei Gegenwart eines Überschusses an Jod die Oxydation der β-Arylhydroxylamine vollkommen, und der Vorgang entspricht praktisch der Gleichung:

$$R.N<^{H}_{OH} + J_2 + 2CH_3.COONa \longrightarrow R.N{=}O + 2NaJ + 2CH_3.COOH$$

1 Mol. Jod ist dann 1 Mol. β-Arylhydroxylamin äquivalent, 1000 ccm n/10-Jodlösung mithin $^1/_{20}$ Mol. β-Arylhydroxylamin.

Schon früher wurde gemeinsam mit Kowallek[59]) die Brauchbarkeit dieser Reaktion für das Studium der Bildungsgeschwindigkeiten von Azoxyverbindungen geprüft, doch wurde diese Prüfung von uns wiederholt und erweitert. Die unmittelbare Titration von β-Arylhydroxylaminen mit n/10-Jodlösung gibt auch in Gegenwart von Natriumacetat aus folgenden Gründen wechselnde und ungenaue Werte: Jeder in die β-Arylhydroxylaminlösung einfallende Tropfen von Jodlösung erzeugt eine entsprechende Menge Nitrosoverbindung; diese hat je nach der Geschwindigkeit, mit der die Zugabe von Jodlösung erfolgt, mehr oder weniger Zeit, sich mit noch unverändertem β-Arylhydroxylamin zur Azoxyverbindung zu vereinigen, deren Menge von der Geschwindigkeit der Jod-Zugabe abhängt. Hierdurch wird aber ein mehr oder weniger großer Teil des β-Arylhydroxylamins der Bestimmung durch Jod entzogen.

Übereinstimmende und richtige Werte erhält man, wenn man die β-Arylhydroxylaminlösung langsam zu einem abgemessenen Volumen n/x-Jodlösung*), die mit Natriumacetatlösung versetzt worden ist, zufließen läßt. Unter diesen Bedingungen

[59]) Vgl. Anm. 43.

*) x war bei unseren Versuchen: 10, 20, 60.

findet das β-Arylhydroxylamin von vornherein einen genügend großen Überschuß an Jod vor, und seine Oxydation zur Nitrosoverbindung verläuft so schnell, daß für die Azoxykondensation keine Zeit mehr übrig bleibt.

Folgende Arbeitsweise hat sich bewährt: Ein abgemessenes Volumen n/x-Jodlösung*) — 20 oder 10 ccm, jedenfalls aber mehr als zur Oxydation der zu bestimmenden β-Arylhydroxylaminmenge nötig ist — wird in einem Erlenmeyer- oder Jodkolben mit seinem halben Volumen einer mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuerten 10prozent. Natriumacetatlösung versetzt. Zu dieser Mischung läßt man die β-Arylhydroxylaminlösung unter Umschwenken des Kolbens aus einer Pipette langsam zufließen, schüttelt nochmals um und titriert das unverbrauchte Jod mit n/x-Natriumthiosulfatlösung*) zurück.

Die Reaktion zwischen Jod und β-Arylhydroxylaminen erfolgt unter den eben angegebenen Bedingungen außerordentlich schnell. Wir erhielten die gleichen Werte, ob wir die β-Arylhydroxylaminlösung in einem langsam fließenden Strahl zur Jodlösung gaben oder aber tropfenweise innerhalb von 15 Minuten. Daher kann auch die Rücktitration des unverbrauchten Jods mit Natriumthiosulfat sofort nach beendeter Zugabe der β-Arylhydroxylaminlösung erfolgen. Auch die Konzentration der Jodlösung fanden wir innerhalb weiter Grenzen ohne meßbaren Einfluß auf das Ergebnis der Titration; wir erhielten die gleichen Resultate, ob wir unmittelbar mit einer n/10-Jodlösung arbeiteten oder diese vorher mit 1, 2 und 5 Raumteilen Wasser verdünnten.

Die Brauchbarkeit der jodometrischen Bestimmung der β-Arylhydroxylamine nach der angegebenen Arbeitsweise ergibt sich aus folgenden Versuchen:

Eine genau gewogene Menge von ganz reinem und gut getrocknetem β-Phenylhydroxylamin wurde in Alkohol gelöst, und diese Lösung langsam unter Umschwenken und sorgfältigem Nachspülen des Kölbchens zu einem abgemessenen Volumen n/20-Jodlösung und 10prozent. Natriumacetatlösung (vgl. oben) gegeben. Das unverbrauchte Jod wurde mit n/20-Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert.

---

*) x war bei unseren Versuchen: 10, 20, 60.

β-Phenylhydroxylamin-Menge	Berechnete ccm n/20-Jodlösung	Gefundene ccm n/20-Jodlösung
0,1539 g	55,37	55,38
0,0292 g	10,53	10,49
0,0326 g	11,73	11,70

Zur Einschränkung der unvermeidlichen Titrationsfehler auf ein Mindestmaß arbeiteten wir mit einer Feinbürette.

Bei Ausführung der Kondensationsversuche wurde folgendermaßen verfahren:

Je 100 ccm der vor jedem Versuche frisch bereiteten äquimolekularen Lösungen von Nitroso- und β-Hydroxylaminoverbindungen in 96prozent. Alkohol — letztere wurde jedesmal zur Ermittlung der Anfangskonzentration a an β-Arylhydroxylamin gegen Jodlösung eingestellt — wurden nach Zusatz eines Tropfens Eisessig in Eiswasser gestellt und, nachdem sie die Temperatur von 0° angenommen hatten, in einem Erlenmeyerkolben von 600—700 ccm Inhalt schnell gemischt. Der Erlenmeyerkolben wurde sofort wieder in Eiswasser verbracht und — unter Festlegung der Zeit — in 10 ccm der Reaktionsflüssigkeit der Gehalt an β-Arylhydroxylamin mit Jodlösung bestimmt. Nach bestimmten Zeiten wurden in gleicher Weise weitere Proben genommen und die Menge des noch unveränderten β-Arylhydroxylamins ermittelt. In allen Fällen wurden ein oder mehrere Kontrollversuche ausgeführt und nur die berücksichtigt, die übereinstimmende Werte zeigten. Mit Rücksicht auf die Raumersparnis geben wir jeweils nur die Ergebnisse eines Versuches wieder.

Um einer katalytischen Beschleunigung der Azoxykondensation (1 und 2) durch Alkali aus dem Glase des Erlenmeyerkolbens entgegenzuwirken, wurden die Lösungen der Nitroso- und Hydroxylaminoverbindungen mit je einem Tropfen Eisessig versetzt und alle bei den Versuchen benutzten Erlenmeyerkolben vor dem Gebrauch ausgedämpft.

Bei einigen Kondensationen in $^1/_{40}$-molarer Lösung fielen die Azoxyverbindungen teils langsam, teils schnell in Krystallen aus und zwar gelegentlich in so erheblicher Menge, daß es unmöglich war, der Reaktionsflüssigkeit ein genau definiertes Flüssigkeitsvolumen zu entnehmen. Zur Behebung dieser Schwierigkeiten wurde die Bildungsgeschwindigkeit dieser

Azoxyverbindungen in $^1/_{80}$- und $^1/_{100}$-molaren Lösungen untersucht. Die Bildungsgeschwindigkeit von 6, 6'-Dinitro-2,2'-azoxytoluol (H) konnte wegen der geringen Löslichkeit von 6-Nitro-2-nitrosotoluol in Alkohol nur in $^1/_{100}$- und $^1/_{120}$-molarer Lösung bestimmt werden.

Da jeweils gleiche Raumteile $^1/_{20}$-, $^1/_{40}$-, $^1/_{50}$- oder $^1/_{60}$-molarer Lösungen von Nitroso- uud Hydroxylaminoverbindungen miteinander gemischt wurden, so waren die untersuchten Reaktionsflüssigkeiten in bezug auf Nitroso- und Hydroxylamino- bzw. Azoxyverbindungen $^1/_{40}$-, $^1/_{80}$-, $^1/_{100}$- bzw. $^1/_{120}$-molar.

Um zu prüfen, ob β-Arylhydroxylamine in alkoholischer Lösung bei 0° innerhalb der von uns bei den Kondensationsversuchen eingehaltenen Zeit beständig waren, und die Meßergebnisse durch Selbstzersetzung nicht entstellten, wurde der Gehalt einer auf 0° abgekühlten, $^1/_{40}$-molaren alkoholischen β-4-Tolylhydroxylaminlösung während zweier Stunden in Proben von je 10 ccm mit n/20-Jodlösung geprüft. Hierbei wurden folgende Werte erhalten: $^1/_{40}$ Mol. = 0,3075 g β-4-Tolylhydroxylamin wurden in Alkohol zu 100 ccm gelöst; 10 ccm dieser Lösung sollten mithin 10 ccm n/20-Jodlösung entsprechen. Die Titration ergab folgenden Verbrauch an n/20-Jodlösung:

Nach 10': 9,90 ccm	Nach 40': 9,90 ccm	Nach 70': 9,90 ccm
„ 20': 9,89 ccm	„ 50': 9,89 ccm	„ 100': 9,90 ccm
„ 30': 9,90 ccm	„ 60': 9,89 ccm	„ 120': 9,89 ccm

Der Gehalt der β-4-Tolylhydroxylaminlösung blieb mithin während zweier Stunden konstant.

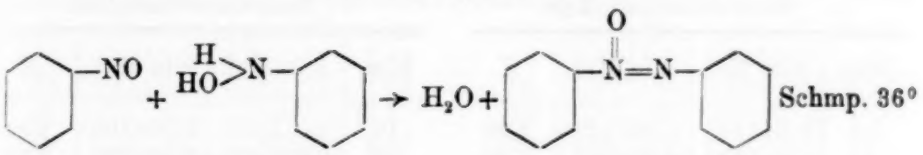
Zunächst war nur eine Wiedergabe der erhaltenen Meßergebnisse in Schaulinien beabsichtigt. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten ergab aber so gut übereinstimmende Werte, daß wir diese mitteilen und auf die Wiedergabe der Schaulinien mit Rücksicht auf Raumersparnis verzichten. Die Berechnung der Konstanten erfolgte nach der Gleichung für bimolekulare Reaktionen, an denen äquivalente Mengen beider Komponenten beteiligt sind:

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a\,(a - x)} .$$

In dieser Gleichung ist a die Anfangskonzentration des β-Arylhydroxylamins und x dessen nach t Minuten zur entsprechenden Azoxyverbindung umgesetzte Menge in Molen pro Liter.

III. Versuchsergebnisse

A. Azoxybenzol



1. $^1/_{80}$-molar. $t = 0°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,011730	0,001777	1,52
20	0,011730	0,003123	1,54
30	0,011730	0,004087	1,52
40	0,011730	0,004756	1,45
50	0,011730	0,005530	1,52
60	0,011730	0,006249	1,62
70	0,011730	0,006521	1,56
80	0,011730	0,006974	1,56
90	0,011730	0,007355	1,59
100	0,011730	0,007693	1,62

2. $^1/_{40}$-molar. $t = 0°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,024675	0,007185	1,66
20	0,024675	0,010100	1,41
30	0,024675	0,012668	1,43
40	0,024675	0,014675	1,49
50	0,024675	0,015983	1,49
60	0,024675	0,017134	1,53
70	0,024675	0,018040	1,57
80	0,024675	0,018642	1,57
90	0,024675	0,019135	1,56
100	0,024675	0,019546	1,55

3. $^1/_{20}$-molar. $t = 0°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,051125	0,020470	1,31
20	0,051125	0,029920	1,38
30	0,051125	0,035045	1,42
40	0,051125	0,037910	1,40
50	0,051125	0,039665	1,33
60	0,051125	0,041940	1,49
70	0,051125	0,043185	1,52
80	0,051125	0,044190	1,56
90	0,051125	0,044685	1,53
100	0,051125	0,045445	1,56

4. $^1/_{20}$-molar. $t = 0°$. In Gegenwart von 1,98 g Azoxybenzol.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,049800	0,019660	1,30
20	0,049800	0,028700	1,37
30	0,049800	0,033170	1,34
40	0,049800	0,036880	1,43
50	0,049800	0,038755	1,41
60	0,049800	0,040265	1,41
70	0,049800	0,042105	1,56
80	0,049800	0,042595	1,48
90	0,049800	0,043100	1,44
100	0,049800	0,043595	1,41

5. $^1/_{80}$-molar. $t = 20°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,011965	0,004990	5,98
20	0,011965	0,007023	5,94
30	0,011965	0,008169	6,00
40	0,011965	0,008962	6,23
50	0,011965	0,009410	6,16
60	0,011965	0,009807	6,33
70	0,011965	0,010056	6,29
80	0,011965	0,010249	6,24
90	0,011965	0,010418	6,26
100	0,011965	0,010601	6,49

6. $^1/_{80}$-molar. $t = 30°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,011917	0,007225	12,92
20	0,011917	0,008864	12,17
30	0,011917	0,009663	12,00
40	0,011917	0,010161	12,14
50	0,011917	0,010503	12,46
60	0,011917	0,010701	12,31
70	0,011917	0,010849	12,07
80	0,011917	0,011002	12,61
90	0,011917	0,011098	12,62
100	0,011917	0,011150	12,20

7. $^1/_{80}$-molar. $t = 0°$. + 10 ccm n/10-HCl auf 200 ccm Reaktionsflüssigkeit = 0,005 Mol. im Liter Reaktionsflüssigkeit.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,011545	0,003128	3,22
20	0,011545	0,004867	3,20
30	0,011545	0,006058	3,19
40	0,011545	0,006751	3,05
50	0,011545	0,007601	3,34
60	0,011545	0,008094	3,38
70	0,011545	0,008395	3,30
80	0,011545	0,008792	3,46
90	0,011545	0,008888	3,22
100	0,011545	0,009088	3,20

8. $^1/_{80}$-molar. $t = 0°$. + 10 ccm n/5-HCl auf 200 ccm Reaktionsflüssigkeit = 0,01 Mol. im Liter Reaktionsflüssigkeit.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,011497	0,004195	4,92
20	0,011497	0,005788	4,32
30	0,011497	0,006928	4,39
40	0,011497	0,007774	4,42
50	0,011497	0,008419	4,62
60	0,011497	0,008867	4,72
70	0,011497	0,009112	4,47
80	0,011497	0,009508	4,98
90	0,011497	0,009661	4,86
100	0,011497	0,009855	4,97

9. $^1/_{80}$-molar. $t = 0°$. + 1 ccm n/10-KOH auf 200 ccm Reaktionsflüssigkeit = 0,0005 Mol. im Liter Reaktionsflüssigkeit.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,011645	0,001940	1,72
20	0,011645	0,003130	1,58
30	0,011645	0,004175	1,60
40	0,011645	0,004915	1,60
50	0,011645	0,005910	1,76
60	0,011645	0,006305	1,69
70	0,011645	0,006754	1,65
80	0,011645	0,007253	1,77
90	0,011645	0,007548	1,76
100	0,011645	0,007843	1,77

10. $^1/_{80}$-molar. $t = 0°$. + 5 ccm n/10-KOH auf 200 ccm Reaktionsflüssigkeit = 0,0025 Mol. im Liter Reaktionsflüssigkeit.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,011980	0,011424	166,8
20	0,011980	0,011424	85,7
30	0,011980	0,011424	57,2
40	0,011980	0,011424	42,9
—	—	—	—
60	0,011980	0,011424	28,6
—	—	—	—
80	0,011980	0,011566	29,2
—	—	—	—
100	0,011980	0,011566	23,3

11. $^1/_{80}$-molar. $t = 0°$. + 10 ccm n/10-KOH auf 200 ccm Reaktionsflüssigkeit = 0,005 Mol. im Liter Reaktionsflüssigkeit.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
2	0,012182	0,010937	360,5
4	0,012182	0,011521	359,3
10	0,012182	0,011898	343,8
15	0,012182	0,011993	347,2
20	0,012182	0,012017	292,2
30	0,012182	0,012040	232,0
40	0,012182	0,012040	174,0
—	—	—	—
—	—	—	—
100	0,012182	0,012065	81,5

12. $^1/_{80}$-molar. (70proz. $C_2H_5.OH$). $t = 0°$. + 10 ccm kolloider Platinlösung.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,011348	0,003467	3,88
20	0,011348	0,005012	3,49
30	0,011348	0,006127	3,45
40	0,011348	0,006756	3,24
50	0,011348	0,007286	3,16
60	0,011348	0,007672	3,15
70	0,011348	0,008109	3,15
80	0,011348	0,008496	3,28
90	0,011348	0,008833	3,44
100	0,011348	0,009024	3,42

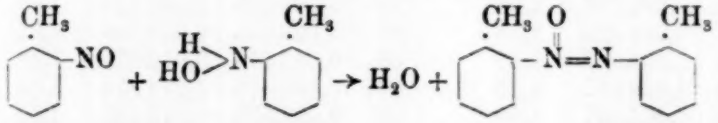
13. $^1/_{80}$-molar. $t = 0°$. (70 prozent. $C_2H_5.OH$).

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,011362	0,002707	2,75
20	0,011362	0,004301	2,68
30	0,011362	0,005272	2,54
40	0,011362	0,006232	2,67
50	0,011362	0,006621	2,46
60	0,011362	0,007062	2,41
70	0,011362	0,007495	2,44
80	0,011362	0,007927	2,54
90	0,011362	0,008269	2,61
100	0,011362	0,008461	2,57

14. $^1/_{80}$-molar. $t = 0°$. (70 prozent. $C_2H_5.OH$). +10 ccm Wasser.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,011195	0,003460	3,99
20	0,011195	0,005005	3,61
30	0,011195	0,006120	3,59
40	0,011195	0,006764	3,41
50	0,011195	0,007281	3,32
60	0,011195	0,007708	3,29
70	0,011195	0,008053	3,27
80	0,011195	0,008341	3,26
90	0,011195	0,008585	3,26
100	0,011195	0,008777	3,24

B. 2,2′-Dimethylazoxybenzol



Schmp. 59—60°

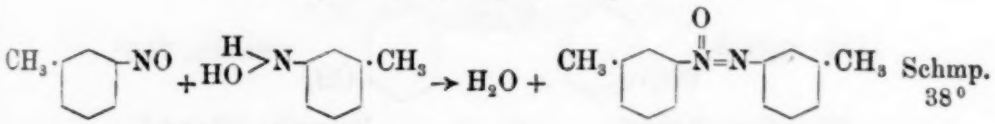
1. $^1/_{80}$-molar. $t = 0°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,012319	0,000476	0,325
20	0,012319	0,000980	0,350
30	0,012319	0,001382	0,343
40	0,012319	0,001711	0,327
50	0,012319	0,002089	0,332
60	0,012319	0,002418	0,331
70	0,012319	0,002745	0,332
80	0,012319	0,003047	0,333
90	0,012319	0,003350	0,336
100	0,012319	0,003650	0,341

2. $^1/_{40}$-molar. $t = 0°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,024669	0,002191	0,395
20	0,024669	0,003550	0,340
30	0,024669	0,005600	0,396
40	0,024669	0,006270	0,345
50	0,024669	0,007281	0,339
60	0,024669	0,008088	0,330
70	0,024669	0,008927	0,328
80	0,024669	0,009720	0,330
90	0,024669	0,010406	0,329
100	0,024669	0,011031	0,328

C. 3,3′-Dimethylazoxybenzol



Schmp. 38°

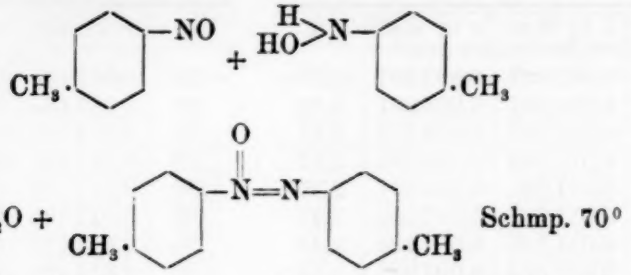
1. $^1/_{80}$-molar. $t = 0°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,012360	0,001940	1,54
20	0,012360	0,003280	1,49
30	0,012360	0,004230	1,44
40	0,012360	0,005152	1,48
50	0,012360	0,005885	1,50
60	0,012360	0,006417	1,49
70	0,012360	0,006932	1,51
80	0,012360	0,007247	1,47
90	0,012360	0,007565	1,42
100	0,012360	0,007905	1,47

2. $^1/_{40}$-molar. $t = 0°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,024938	0,006560	1,43
20	0,024938	0,010940	1,57
30	0,024938	0,013132	1,49
40	0,024938	0,014762	1,44
50	0,024938	0,016295	1,51
60	0,024938	0,017025	1,44
70	0,024938	0,017852	1,44
80	0,024938	0,018387	1,41
90	0,024938	0,018922	1,40
100	0,024938	0,019412	1,41

D. 4,4′-Dimethylazoxybenzol,



Schmp. 70°

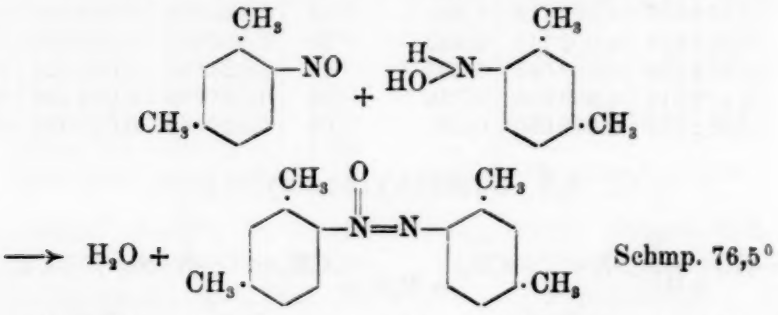
1. $^1/_{80}$-molar. $t = 0°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,011742	0,001787	1,53
20	0,011742	0,003092	1,53
30	0,011742	0,004032	1,48
40	0,011742	0,004652	1,40
50	0,011742	0,005507	1,50
60	0,011742	0,006217	1,59
70	0,011742	0,006572	1,55
80	0,011742	0,006793	1,43
90	0,011742	0,007194	1,50
100	0,011742	0,007465	1,49

2. $^1/_{40}$-molar. $t = 0°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,023575	0,006715	1,69
20	0,023575	0,010380	1,67
30	0,023575	0,012075	1,48
40	0,023575	0,013950	1,54
50	0,023575	0,015195	1,54
60	0,023575	0,015955	1,48
70	0,023575	0,016795	1,50
80	0,023575	0,017160	1,41
90	0,023575	0,017690	1,42
100	0,023575	0,018005	1,38

E. 2,2′,4,4′-Tetramethylazoxybenzol,



Schmp. 76,5°

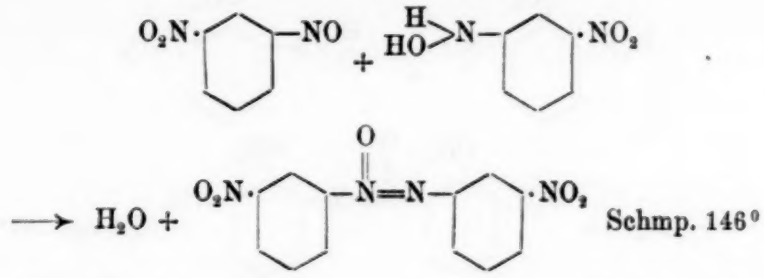
1. $^1/_{80}$-molar. $t = 0°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,012432	0,000432	0,289
20	0,012432	0,000773	0,266
30	0,012432	0,001137	0,269
40	0,012432	0,001430	0,261
50	0,012432	0,001650	0,246
60	0,012432	0,001987	0,255
70	0,012432	0,002282	0,258
80	0,012432	0,002522	0,255
90	0,012432	0,002745	0,253
100	0,012432	0,002962	0,252

2. $^1/_{40}$-molar. $t = 0°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,024437	0,001413	0,251
20	0,024437	0,002603	0,244
30	0,024437	0,003724	0,245
40	0,024437	0,004695	0,243
50	0,024437	0,005548	0,240
60	0,024437	0,006400	0,243
70	0,024437	0,007202	0,250
80	0,024437	0,007860	0,243
90	0,024437	0,008495	0,242
100	0,024437	0,009475	0,259

F. 3,3′-Dinitroazoxybenzol,



Schmp. 146°

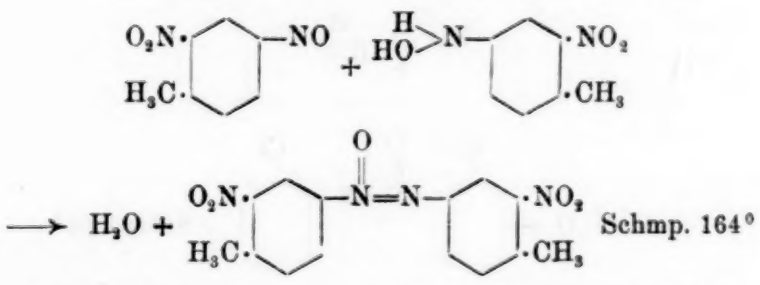
1. $^1/_{80}$-molar. $t = 0°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,010995	0,007293	17,92
20	0,010995	0,008754	17,77
30	0,010995	0,009364	17,41
40	0,010995	0,009708	17,16
50	0,010995	0,009936	16,75
60	0,010995	0,010119	17,45
70	0,010995	0,010236	17,52
80	0,010995	0,010328	17,53
90	0,010995	0,010398	17,52
100	0,010995	0,010443	17,12

2. $^1/_{100}$-molar. $t = 0°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,009204	0,005869	19,03
20	0,009204	0,007051	17,79
30	0,009204	0,007599	17,15
40	0,009204	0,007902	16,49
50	0,009204	0,008132	16,47
60	0,009204	0,008277	16,27
70	0,009204	0,008398	16,18
80	0,009204	0,008532	17,27
90	0,009204	0,008575	16,46
100	0,009204	0,008639	17,03

G. 2,2′-Dinitro-4,4′-azoxytoluol,



Schmp. 164°

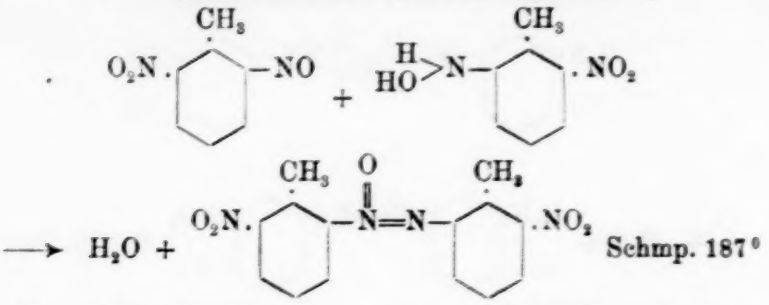
1. $^1/_{80}$-molar. $t = 0°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,011580	0,008245	21,35
20	0,011580	0,009719	22,56
30	0,011580	0,010269	22,56
40	0,011580	0,010569	22,57
50	0,011580	0,010755	22,52
60	0,011580	0,010890	22,71
70	0,011580	0,010983	22,69
80	0,011580	0,011052	22,59
90	0,011580	0,011097	22,05
100	0,011580	0,011145	22,13

2. $^1/_{100}$-molar. $t = 0°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,009379	0,006459	22,12
20	0,009379	0,007564	22,22
30	0,009379	0,008112	22,75
40	0,009379	0,008389	22,58
50	0,009379	0,008575	22,74
60	0,009379	0,008689	22,33
70	0,009379	0,008782	22,40
80	0,009379	0,008851	22,35
90	0,009379	0,008899	21,97
100	0,009379	0,008947	22,07

H. 6,6′-Dinitro-2,2′-azoxytoluol,



Schmp. 187°

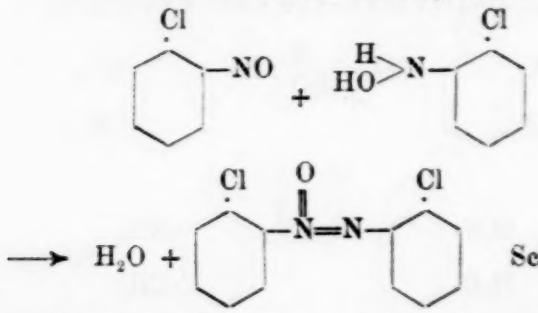
1. $^1/_{100}$-molar. $t = 0°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,009588	0,005522	14,16
20	0,009588	0,006872	13,19
30	0,009588	0,007425	11,94
40	0,009588	0,007782	11,24
50	0,009588	0,008020	10,73
60	0,009588	0,008217	10,42
70	0,009588	0,008328	9,85
80	0,009588	0,008419	9,52
90	0,009588	0,008483	8,90
100	0,009588	0,008520	8,28

2. $^1/_{120}$-molar. $t = 0°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,008025	0,004397	15,11
20	0,008025	0,005499	13,59
30	0,008025	0,006017	12,44
40	0,008025	0,006404	12,34
50	0,008025	0,006646	12,01
60	0,008025	0,006791	11,70
70	0,008025	0,006928	11,24
80	0,008025	0,007017	10,84
90	0,008025	0,007094	10,55
100	0,008025	0,007146	10,13

I. 2,2′-Dichlor-azoxybenzol,



Schmp. 56°

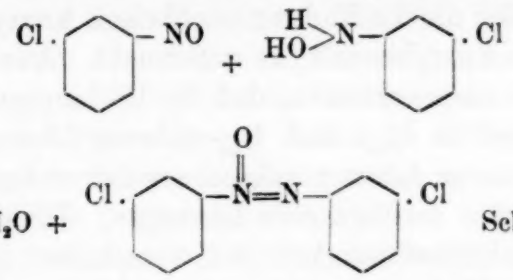
1. $^1/_{80}$-molar. $t = 0°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,012665	0,000970	0,655
20	0,012665	0,001942	0,715
30	0,012665	0,002700	0,713
40	0,012665	0,003242	0,664
50	0,012665	0,003882	0,698
60	0,012665	0,004457	0,715
70	0,012665	0,004900	0,712
80	0,012665	0,005375	0,727
90	0,012665	0,005750	0,729
100	0,012665	0,006035	0,719

2. $^1/_{40}$-molar. $t = 0°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,024705	0,003350	0,635
20	0,024705	0,006405	0,708
30	0,024705	0,008442	0,700
40	0,024705	0,010075	0,697
50	0,024705	0,011568	0,713
60	0,024705	0,012797	0,725
70	0,024705	0,013720	0,722
80	0,024705	0,014430	0,711
90	0,024705	0,015092	0,706
100	0,024705	0,015782	0,716

K. 3,3′-Dichlor-azoxybenzol,



Schmp. 97°

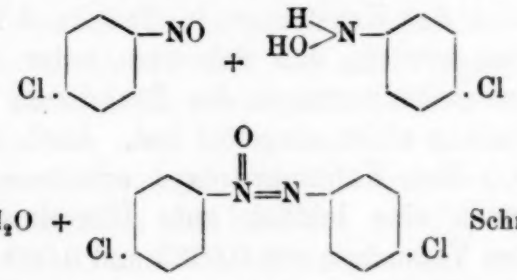
1. $^1/_{80}$-molar. $t = 0°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,012174	0,006491	9,38
20	0,012174	0,008352	8,97
30	0,012174	0,009186	8,35
40	0,012174	0,009707	8,08
50	0,012174	0,010128	8,13
60	0,012174	0,010442	8,25
70	0,012174	0,010606	7,94
80	0,012174	0,010771	7,88
90	0,012174	0,010891	7,75
100	0,012174	0,011051	8,08

2. $^1/_{40}$-molar. $t = 0°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,024612	0,016932	8,95
20	0,024612	0,019865	8,50
30	0,024612	0,021127	8,21
40	0,024612	0,021892	8,17
50	0,024612	0,022358	8,07
60	0,024612	0,022692	8,00
70	0,024612	0,022974	8,14
80	0,024612	0,023141	7,99
90	0,024612	0,023258	7,76
100	0,024612	0,023401	7,85

L. 4,4′-Dichlor-azoxybenzol,



Schmp. 155°

1. $^1/_{80}$-molar. $t = 0°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,012102	0,006875	10,87
20	0,012102	0,008570	10,03
30	0,012102	0,009565	10,42
40	0,012102	0,010108	10,47
50	0,012102	0,010486	10,71
60	0,012102	0,010748	10,93
70	0,012102	0,010937	11,08
80	0,012102	0,011055	10,90
90	0,012102	0,011150	10,55
100	0,012102	0,011244	10,83

2. $^1/_{40}$-molar. $t = 0°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,024620	0,017567	10,12
20	0,024620	0,020445	9,95
30	0,024620	0,021702	10,07
40	0,024620	0,022366	10,19
50	0,024620	0,022817	10,28
60	0,024620	0,023074	10,10
70	0,024620	0,023290	10,16
80	0,024620	0,023455	10,22
90	0,024620	0,023572	10,15
100	0,024620	0,023668	10,10

IV. Besprechung der Versuchsergebnisse

Eingehender als die Bildung der übrigen Azoxyverbindungen wurde die des Azoxybenzols (A) untersucht. Aus den Tabellen A 1, 2, 3 kann man erkennen, daß die Bildungsgeschwindigkeit von Azoxybenzol in $^1/_{80}$- und $^1/_{40}$-molarer Lösung fast gleich und in $^1/_{20}$-molarer Lösung möglicherweise etwas geringer ist als in den beiden verdünnteren Lösungen. Zusatz von Azoxybenzol zur Reaktionsflüssigkeit (A 4) vermindert in $^1/_{20}$-molarer Lösung die Bildungsgeschwindigkeit des Azoxybenzols, wie zu erwarten war, in nennenswertem Umfange nicht. Die bei diesem Versuche erhaltenen geringeren K-Werte können eine Folge von Versuchsfehlern sein. Gemäß der van't Hoff'schen Regel verdoppelt sich (in $^1/_{80}$-molarer Lösung) die Bildungsgeschwindigkeit von Azoxybenzol für je 10° Temperaturerhöhung (A 1, 5, 6).

Den beschleunigenden Einfluß von Wasserstoff- und Hydroxylionen auf die Bildung von Azoxybenzol zeigen die Tabellen A 7, 8, 9 und 10, 11. Bei diesen Versuchen mußte, namentlich bei den in Gegenwart von Kalilauge ausgeführten (A 10, 11), mit einer unkontrollierbaren Beeinflussung der Meßergebnisse durch Nebenreaktionen entsprechend den Gleichungen 2 und 4 auf Seite 99 gerechnet werden. Aus der verhältnismäßig guten Übereinstimmung der Konstanten in Tabelle A 7 und 8 darf aber geschlossen werden, daß Salzsäure unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen die Reaktionen 2 und 4 in merklichem Umfang nicht ausgelöst hat. Auch die in Gegenwart von 0,0005 Mol. Kaliumhydroxyd erhaltenen Konstanten (A 9) weisen noch eine leidlich gute Übereinstimmung auf, während bei den Versuchen mit 0,0025 und 0,005 Mol. Kaliumhydroxyd (A 10 und 11) der hohe Anfangswert der Konstanten mit fortschreitender Kondensation stark abnimmt. Die Ursache für diese Erscheinung ist uns noch nicht sicher bekannt, und es ist durchaus möglich, daß hierbei die der Gleichung 2 entsprechende Reaktion eine entscheidende Rolle spielt. Andererseits ist aber auch in Betracht zu ziehen, daß sich Titrationsfehler bei den unter dem Einfluß von OH'-Ionen außerordentlich schnell verlaufenden Azoxybenzolkondensationen viel stärker in den Meßergebnissen auswirken werden, als bei den übrigen, sich wesentlich langsamer abspielenden Kondensationen.

Die Bildungsgeschwindigkeit von Azoxybenzol verdoppelt sich bei Gegenwart von 0,005 Mol. Chlorwasserstoff und verdreifacht sich unter dem Einfluß von 0,01 Mol. Chlorwasserstoff.

Die Ansichten von Flürscheim sind hiermit nicht zu vereinbaren, denn danach müßte die Bildungsgeschwindigkeit des Azoxybenzols in Gegenwart von Salzsäure infolge Salzbildung des β-Phenylhydroxylamins ab- aber nicht in so hohem Maße zunehmen, wie dies tatsächlich der Fall ist.

Viel größer ist die Beschleunigung, welche Kalilauge der Bildungsgeschwindigkeit von Azoxybenzol erteilt. In Gegenwart von 0,0005 Mol. Kaliumhydroxyd betrug die Erhöhung der Konstanten allerdings nur etwa 10%, durch 0,0025 Mol. KOH wurde dagegen die Konstante auf 167 (Anfangswert) und durch 0,005 Mol. KOH sogar auf 360 (Anfangswert) gehoben. Mithin erteilten zu Beginn des Versuches 0,0025 Mol. KOH der Azoxykondensation etwa die 108fache, und 0,005 Mol. KOH etwa die 230fache Geschwindigkeit. Daß diese Zahlenangaben nur mit Vorbehalt gemacht werden können, wurde schon oben gesagt.

Aus Gründen, die hier nicht erörtert werden sollen, haben wir auch den Einfluß von kolloider Platinlösung auf die Bildungsgeschwindigkeit von Azoxybenzol in 70prozent. Alkohol untersucht, und wir fanden, daß unter diesen Bedingungen die Bildung von Azoxybenzol etwa doppelt so schnell verläuft, wie in 96prozent. Alkohol (A 12). Als wir zum Vergleich die Azoxybenzolbildung auch in 70prozent. Alkohol prüften, stellte sich heraus, daß sie hier auch ohne Zusatz von kolloider Platinlösung schneller vonstatten ging als in 96prozent. Alkohol (A 13). Führten wir schließlich die Reaktion in 70prozent. Alkohol unter Zusatz von 10 ccm Wasser aus — das ist die mit der kolloiden Platinlösung der Reaktionsflüssigkeit zugeführte Wassermenge — so erreichte die Reaktionsgeschwindigkeit den gleichen Wert (A 14) wie in Anwesenheit von 10 ccm kolloider Platinlösung (A 12). Mithin vollzieht sich die Bildung von Azoxybenzol in verdünnterem Alkohol erheblich schneller als in 96prozent. Alkohol.

Nach den Beobachtungen von E. Bamberger und A. Rising[60]) verzögern Methylgruppen in o- und p-Stellung

[60]) Vgl. Anm. 15.

zur —NO- und —NH.OH-Gruppe die Azoxykondensation, nicht dagegen Methylgruppen in m-Stellung. Dementsprechend sollten sich — um nur einige, auch von uns untersuchte Beispiele zu nennen — 2,2′-Dimethyl-, 4,4′-Dimethyl- und 2,2′,4,4′-Tetramethyl-azoxybenzol (B, D, E) langsamer bilden als Azoxybenzol (A), während die Bildungsgeschwindigkeit von 3,3′-Dimethyl-azoxybenzol (C) diejenige des Azoxybenzols (A) erreichen sollte. Wir können die Angaben von Bamberger und Rising für das 4,4′-Dimethyl-azoxybenzol (D 1, 2) nicht bestätigen, denn wir fanden die Bildungsgeschwindigkeit dieser Verbindung von fast der gleichen Größe — die geringe Differenz in der zweiten Dezimale kann auf Versuchsfehlern beruhen — wie die des Azoxybenzols (A 1, 2) unter den gleichen Bedingungen. Die Konstante für 3,3′-Dimethyl-azoxybenzol (C 1, 2) ist zwar etwas niedriger als die des Azoxybenzols (A 1, 2) kommt der letzteren aber sehr nahe.

Dagegen zeigen Azoxyverbindungen mit Methylgruppen in 2-Stellung eine stark verminderte Bildungsgeschwindigkeit, und diese beträgt beim 2,2′-Azoxytoluol (B 1, 2) nur 1/4,5 und beim Azoxy-m-xylol (E 1, 2) sogar nur 1/6.2 derjenigen des Azoxybenzols (A 1, 2). Dieser Verzögerung der Azoxykondensation durch o-ständige Methylgruppen begegnen wir auch bei den entsprechenden Dinitro-azoxyverbindungen.

Die Abweichung unserer Ergebnisse von denen Bambergers und Risings hat zweifelsohne ihren Grund in der größeren Genauigkeit, welche die von uns benutzte jodometrische Methode vor der von Bamberger und Rising angewandten Bestimmung der β-Arylhydroxylamine mit Fehlingscher Lösung auszeichnet.

Schon gemeinsam mit Kowallek[61]) war die Bildungsgeschwindigkeit von 3,3′-Dinitro-azoxybenzol (F) gemessen worden, doch zeigten die damals erhaltenen K-Werte keine Übereinstimmung, sondern fielen mit fortschreitender Kondensation stark ab. Dank der verbesserten Meßmethode (Anwendung schwächerer Normallösungen und einer Feinbürette) erhielten wir jetzt nicht nur besser übereinstimmende, sondern auch erheblich höhere Konstanten als früher. Obendrein konnten wir unsere Untersuchungen diesmal auch auf 2,2′-Dinitro-4,4′- und 6,6′-Dinitro-2,2′-azoxytoluol (G und H) ausdehnen. Die für

[61]) Vgl. Anm. 43.

letzteres gefundenen Konstanten zeigten allerdings eine mit zunehmender Versuchsdauer stetige und schließlich ganz erhebliche Abnahme, die wohl auf Ausscheidungen von in Alkohol sehr schwer löslichem 6,6′-Dinitro-2,2′-azoxytoluol (H) aus den von uns angewandten $^1/_{100}$- und $^1/_{120}$-molaren Lösungen zurückzuführen ist; doch sind zur restlosen Aufklärung dieser Erscheinung noch weitere Versuche nötig.

Wir fanden, daß die Bildungsgeschwindigkeit von 3,3′-Dinitro-azoxybenzol (F 1, 2) etwa 11 mal größer als die von Azoxybenzol (A 1), die des 2,2′-Dinitro-4,4′-azoxytoluols (G 1, 2) rund 15 mal größer als die des 4,4′-Azoxytoluols (D 1, 2) und die des 6,6′-Dinitro-2,2′-azoxytoluols (H 1, 2) sogar mehr als 40- bzw. mehr als 30 mal*) größer als die des 2,2′-Azoxytoluols (B 1, 2) ist.

Aus unseren Versuchen geht mit aller Bestimmtheit hervor, daß die Azoxykondensation durch eine Nitrogruppe in m-Stellung zur Nitroso- und Hydroxylaminogruppe ganz beträchtlich beschleunigt wird.

Ganz vermag eine m-ständige Nitrogruppe den die Azoxykondensation lähmenden Einfluß einer o-ständigen Methylgruppe allerdings nicht auszugleichen und zu verdecken. So übertrifft denn die Bildungsgeschwindigkeit des 6,6′-Dinitro-2,2′-azoxytoluols (H) zwar diejenige der Azoxyverbindungen ohne Nitrogruppen (A—E), bleibt aber dank der hemmenden Wirkung der o-ständigen Methylgruppen ganz erheblich hinter der des 3,3′-Dinitro-azoxybenzols (F) und 2,2′-Dinitro-4,4′-azoxytoluols (G) zurück.

Chlor wirkt nur in m- und p-Stellung zur Nitroso- und Hydroxylaminogruppe beschleunigend auf die Azoxykondensation ein, in o-Stellung dagegen verzögert es die Reaktion ganz erheblich. 2,2′-Dichlor-azoxybenzol (I 1, 2) bildet sich etwa halb so schnell wie Azoxybenzol (A 1, 2), während die Bildungsgeschwindigkeit von 3,3′-Dichlor-azoxybenzol (K 1, 2) ungefähr 5,3 mal und die des 4,4′-Dichlor-azoxybenzols (L 1, 2) rund 6,5 mal größer ist als die des Azoxybenzols (A 1, 2).

In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte der von uns gemessenen Geschwindigkeitskonstanten zusammengestellt.

*) Je nachdem, ob man den Anfangs- oder den Mittelwert der Konstanten in Rechnung setzt.

Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten

Nr.	Kondensationsprodukte	Molarität	Temp.	Katalysatoren	Da Mi von
A 1	Azoxybenzol	1/80	0°	—	1,55
A 2	„	1/40	0	—	1,53
A 3	„	1/20	0	—	1,45
A 4	„	1/20	0	Azoxybenzol	1,42
A 5	„	1/80	20	—	6,19
A 6	„	1/80	30	—	12,35
A 7	„	1/80	0	10 ccm n/10-HCl	3,26
A 8	„	1/80	0	10 ccm n/5-HCl	4,67
A 9	„	1/80	0	1 ccm n/10-KOH	1,69
A 10	„	1/80	0	5 ccm n/10-KOH	47,70
A 11	„	1/80	0	10 ccm n/10-KOH	219,05
A 12	„	1/80	0	70 prozent. A. + koll. Pt.	3,37
A 13	„	1/80	0	70 prozent. Alkohol	2,57
A 14	„	1/80	0	70 prozent. A. + 10 ccm H_2O	3,42
B 1	2,2′-Dimethylazoxybenzol	1/80	0	—	0,34
B 2	„	1/40	0	—	0,35
C 1	3,3′-Dimethylazoxybenzol	1/80	0	—	1,48
C 2	„	1/40	0	—	1,45
D 1	4,4′-Dimethylazoxybenzol	1/80	0	—	1,50
D 2	„	1/40	0	—	1,51
E 1	2,2′,4,4′-Tetramethylazoxybenzol	1/80	0	—	0,26
E 2	„	1/40	0	—	0,25
F 1	3,3′-Dinitroazoxybenzol	1/80	0	—	17,41
F 2	„	1/100	0	—	17,01
G 1	2,2′-Dinitro-4,4′-azoxytoluol	1/80	0	—	22,37
G 2	„	1/100	0	—	22,35
H 1	6,6′-Dinitro-2,2′-azoxytoluol	1/100	0	—	10,82
H 2	„	1/120	0	—	11,99
I 1	2,2′-Dichlor-azoxybenzol	1/80	0	—	0,70
I 2	„	1/40	0	—	0,70
K 1	3,3′-Dichlor-azoxybenzol	1/80	0	—	8,28
K 2	„	1/40	0	—	8,10
L 1	4,4′-Dichlor-azoxybenzol	1/80	0	—	10,68
L 2	„	1/40	0	—	10,13

Neben den zahlreichen schon an anderer Stelle [62]) gegebenen Beispielen zeigt auch die vorliegende Untersuchung, daß, im Gegensatz zu der gelegentlich von anderer Seite geäußerten Ansicht, Art und Menge der bei der chemischen und elektrochemischen Reduktion aromatischer Nitro- und Polynitroverbindungen erhaltenen Reduktionsprodukte in erster Linie von

*) Anfangswert = 166,8; Endwert = 23,3.
**) Anfangswert = 360,5; Endwert = 81,5.
[62]) Vgl. Anm. 3.

der chemischen Natur der angewandten Nitro- und Polynitroverbindungen abhängen. Diese bestimmt nicht nur die Reduktionsgeschwindigkeit der Nitroverbindungen selbst, sondern auch die Art der Reduktionszwischenprodukte sowie deren Reduktions-, Kondensations- und Umlagerungsgeschwindigkeit, und sie ist es, die im wesentlichen Anlaß zur Bildung scheinbar anomaler Reduktionszwischenprodukte gibt.

Daher sind die Möglichkeiten, welche das weite und vielgestaltige Gebiet der Reduktion aromatischer Nitro- und Polynitroverbindungen der chemischen Forschung liefert, auch heute noch längst nicht ausgeschöpft. Aber bei allen Untersuchungen auf diesem Gebiete wird das Habersche Schema der zuverlässigste Wegweiser auch dann sein, wenn es sich um die Aufklärung von sogenannten anomalen Reduktionsvorgängen und anomalen Reduktionsprodukten handelt.

Marburg, Pharm.-chem. Institut 1931.

Mitteilungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen

Über rac.-Camphocarbonsäure, rac.-Borneolcarbonsäure, rac.-Bornylencarbonsäure und rac.-Epicampher sowie über rac.-Epicampher-mono- und -dibromid

Von **J. Bredt**

(Mitbearbeitet von **Elisabeth Drouven, Louis Schumann** und **Peter Scholl**)

(Eingegangen am 23. Mai 1931)

Die rac.-Camphocarbonsäure (Schmp. 124°) wurde aus rac.-Campher der Rheinischen Kampferfabrik Obercassel nach der früher für d-Campher beschriebenen Methode[1]) dargestellt. Sie wurde nach dem Verfahren von Bredt, Sandkuhl und Hilbing[2]) elektrolytisch zu rac.-Borneolcarbonsäure reduziert. Bei der Reduktion der aktiven Camphocarbonsäure entstehen nebeneinander stets zwei Borneolcarbonsäuren[3]), eine cis- und eine cis-trans-Säure[4]), welche sich durch Umkrystallisieren aus Toluol oder Benzol von einander trennen lassen. Bei der rac.-Säure gelang diese Art der Trennung aber nicht. Ein Versuch mit Essigester ergab bessere Resultate. Es krystallisierte eine scharf bei 128—130° schmelzende Säure aus; die Mutterlauge wurde durch Eindampfen konzentriert und schied wiederum dieselbe Säure aus. Darauf

[1]) Dies. Journ. [2] **104**, 10 (1921).

[2]) A. a. O., S. 11. [3]) Ann. Chem. **366**, 19 (1909).

[4]) Die physikalischen Beziehungen zwischen cis-Borneol-carbonsäure (Schmp. 101—102°, K = 0,0105) und cis-trans-Borneol-carbonsäure (Schmp. 171°, K = 0,00255) sind analoge wie die zwischen Fumarsäure und Maleinsäure, so daß die höher schmelzende stabile Form die kleinere Dissotiationskonstante gegenüber dem labilen Stereoisomeren hat. Ann. Chem. **366**, 28 (1909). An dieser Stelle sind die nachstehenden Literaturangaben: Zs. phys. Chem. **37**, 471 (1907); Zs. Elch. **13**, 125 (1907) unrichtig wiedergegeben.

wurde die Endlauge mit Ligroin angespritzt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete, der aus Wasser umkrystallisiert, bei 144—145° schmolz. Diese zweite Säure entsteht verhältnismäßig nur in geringer Menge. Aus einer Probe des Reduktionsproduktes konnten neben 18 g reiner Borneol-carbonsäure vom Schmp. 129—130° nur 1,5 g der anderen Borneol-carbonsäure vom Schmp. 144—145° isoliert werden. Die Säure vom Schmp. 129—130° wird von Permanganatlösung augenblicklich unter Bildung von d,l-Camphersäure (Schmelzpunkt 202—203°) angegriffen, ist also eine cis-Oxysäure; die höher schmelzende Säure ist beständig gegen Permanganat, somit eine cis-trans-Oxysäure[1]). In etwas größerer Menge bildet sich diese cis-trans-Oxysäure in Form ihres Acetates (Schmelzpunkt 124°) neben Bornylen-carbonsäure durch Behandeln des bei der Reduktion erhaltenen Rohproduktes mit Acetylchlorid[2]). Da die rac.-Borneol-carbonsäure mit Acetylchlorid sehr heftig reagiert, wurde folgendermaßen verfahren: 30 g Rohprodukt wurden fein gepulvert in einem Schwickerath-Kolben mit Ligroin überschichtet. Unter Abkühlung wurde das Acetylchlorid zugegeben und die Reaktion durch Handwärme eingeleitet. Dann wurde auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Nach beendeter Reaktion wurden Ligroin, Essigsäure und Acetylchlorid im Wasserbade, zuletzt im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und mit einer verdünnten kalten Natriumcarbonatlösung mehrere Male durchgeschüttelt; doch ging nur wenig in die alkalische Lösung über, die Hauptmenge blieb im Äther zurück. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen, wobei neben etwa 2,7 g rac.-Bornylen-carbonsäureanhydrid 15 g rac.-Bornylen-carbonsäure, $Sdp._{14} = 157$ bis 159°, Schmp. 108—108,5° (aus dem lactidartigen Anhydrid der Borneol-carbonsäure entstanden) übergingen[3]). Die Natrium-

[1]) Vgl. Ann. Chem. **366**, 22 (1909). [2]) A. a. O., S. 26.

[3]) Vgl. a. a. O., S. 33. Wir fanden den Schmelzpunkt der d,l-Bornylencarbonsäure nach dem Umkrystallisieren aus Aceton oder besser aus viel Wasser bei 108—108,5°. Furness und Perkin, die diese Bornylencarbonsäure als rac.-Gemisch von d- und l-Säure gewannen, fanden den Schmp. 110—112°. Journ. chem. Soc. **105**, 2024 (1914), Chem. Zentralbl. **1914**, II, 1315.

carbonatlösung der acetylierten Borneol-carbonsäure wurde angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert. Der Rückstand erstarrte nach längerem Stehen zu einer krystallinen Masse, die nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin den Schmp. 124° zeigte.

0,2005 g Subst.: 0,4776 g CO_2, 0,1462 g H_2O.

$C_{13}H_{20}O_4$ Gef. C 65,00 (−0,03) H 8,39 (−0,43)

Die Verbindung ist also das Acetat einer Borneol-carbonsäure. Ausbeute etwa 2 g. Aus den Mutterlaugen wurde noch Bornylen-carbonsäure isoliert.

Das Acetat wurde in Alkohol gelöst und mit der entsprechenden Menge alkoholischer Kalilauge verseift. Nach dem Abdampfen des Alkohols und Abkühlen fiel beim Ansäuren mit verdünnter Salzsäure ein krystalliner Niederschlag aus, der abfiltriert und getrocknet wurde. Er ist in heißem Toluol ziemlich, in kaltem dagegen sehr schwer löslich. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, zeigt der Stoff den Schmp. 145—146°.

0,2195 g Subst.: 0,5373 g CO_2, 0,1758 g H_2O.

$C_{11}H_{18}O_3$ Gef. C 66,66 (+0,10) H 9,16 (−0,20)

Durch Verseifen entsteht also aus dem Acetat vom Schmp. 124° eine zweite, isomere Borneol-carbonsäure vom Schmp. 145—146°. Diese krystallisiert aus Wasser in Nadeln; durch eine alkalische Permanganatlösung wird sie auch nach mehrtägigem Stehen nicht oxydiert. Sie ist identisch mit der vorstehend beschriebenen, beim direkten Umkrystallisieren der rac.-Borneol-carbonsäure erhaltenen zweiten Säure vom Schmelzpunkt 145°.

Die Umwandlung der d,l-Bornylen-carbonsäure in d,l-Epicampher erfolgt auf dem von J. Bredt[1]) beim aktiven Epicampher erprobten Wege über das Hydrazid, das aus Benzol + Ligroin in schönen spitzen Krystallen vom Schmelzpunkt 108—109° krystallisiert. Der daraus gewonnene d,l-Epicampher zeigte nach der Reinigung über das Semicarbazon vom Schmp. 236—237° den Sdp. 206—208° und den Schmelzpunkt 178—179°. Der aus den Komponenten gewonnene d,l-Epicampher schmilzt nach Furness und Perkin[2]) bei 180°.

[1]) Dies. Journ. 89, 209 (1914). [2]) A. a. O.

Dieselben Autoren stellten auch rac.-Bromepicampher aus dem racemischen Gemisch von d- und l-Epicampher dar; sie geben den Schmp. 134° an. Wir fanden diese Angabe bei der Bromierung des von uns aus rac.-Campher gewonnenen d,l-Epicamphers bestätigt. Es ist uns bisher in keiner Weise gelungen, dem aktiven oder racemischen Bromepicampher Bromwasserstoff zu entziehen und so zu einem Ketocamphen zu gelangen. Der Bromepicampher weicht in seinem Schmelzpunkt stark vom Bromcampher ab. Die Bestimmung dieser Schmelzpunkte ist daher bis jetzt das beste Charakteristikum zur Unterscheidung von Campher und Epicampher.

Zur Darstellung des rac.-Dibrom-epicamphers wurden 3 g von obigem d,l-Monobrom-epicampher in Chloroform gelöst und mit 0,6 g vollkommen trocknem Brom im Einschmelzrohr so lange auf 125° erhitzt, bis Entfärbung eingetreten war. Der Inhalt des Rohres wurde mit Äther herausgespült und die Lösung zur Entfernung von HBr 10—12mal mit Sodalösung durchgeschüttelt. Dann wurde die Ätherchloroformlösung mit Wasserdampf zur Entfernung der Lösungsmittel und des unverändert gebliebenen Monobrom-epicamphers behandelt. Der Dibromepicampher ist viel schwerer als das Monobromid mit Wasserdämpfen flüchtig und läßt sich auf diese Weise reinigen. Er krystallisiert aus Ligroin (Sdp. 35—40°) beim Abkühlen in einer Kältemischung in kleinen Täfelchen vom Schmp. 130° aus.

0,2125, 0,1827 g Subst.: 0,2552, 0,2208 g AgBr.

$C_{10}H_{14}Br_2O$ Gef. Br 51,57 (−0,46, −0,14)

Bei dieser Gelegenheit haben wir auch die früheren Angaben von Bredt und Perkin[1]) über die Darstellung des aktiven Monobrom-epicamphers kontrolliert und dabei gefunden, daß der aktive 2-Bromepicampher ebenso wie der 3-Bromcampher[2]) in zwei verschiedenen Modifikationen auftritt, von denen die eine leicht in die andere übergeht. 3 g l-Epicampher wurden mit 3,5 g Brom im Bombenrohr 2—3 Stunden im Wasserbad erwärmt. Es schieden sich nadelförmige Krystalle ab, die aus Ligroin (Sdp. 35—50°) umkrystallisiert wurden. Das

[1]) Dies. Journ. [2] 89, 209 (1914).

[2]) Marsh, Journ. Chem. Soc. 57, 828 (1890), 59, 968 (1891); Chem. Zentralbl. 1922, III, 1083.

erste Krystallisat (Schmp. 134°) zeigte beim nochmaligen Umkrystallisieren denselben Schmelzpunkt. Das zweite Krystallisat (Schmp. 144—145°) war nach eintägigem Stehenlassen zum größten Teil in das Produkt vom Schmp. 134° übergegangen. Beide Verbindungen zeigten bei der Analyse denselben Bromgehalt, wie er früher von Bredt und Perkin für das Monobromid gefunden wurde. Die Menge des hochschmelzenden Produktes wurde als abhängig vom angewandten Bromüberschuß und der Dauer der Bromierung festgestellt. Bei größerem Überschuß und längerem Erwärmen entstand stets in Hauptmenge das hochschmelzende Produkt.

Über die cis- und die cis-trans-Camphenhydrat-meso-carbonsäure und über rac. ortho- und para-Iso-borneol-carbonsäure[1])

Von **J. Bredt**

(Eingegangen am 23. Mai 1931)

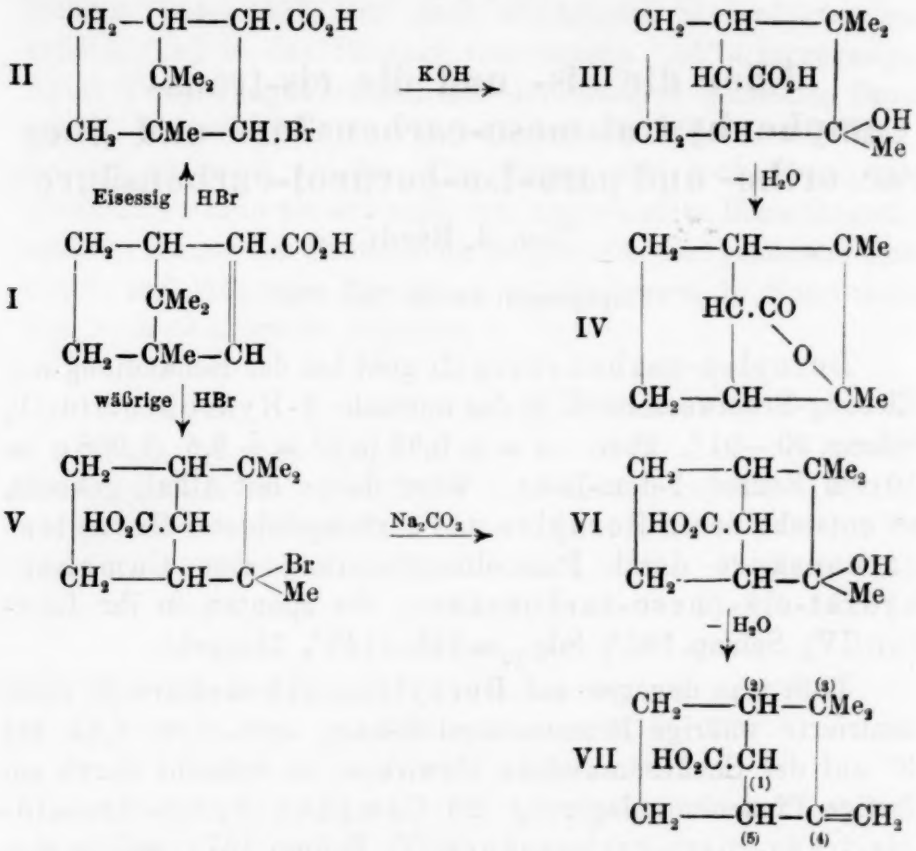
Bornylen-carbonsäure (I) geht bei der Behandlung mit Eisessig-Bromwasserstoff in das normale β-Hydrobromid (II), Schmp. 90—91°, über. $\alpha = +0{,}96$ $[\alpha]_D^{12} = +9{,}6$ (1,008 g in 10 ccm Benzol) 1-dcm-Rohr. Wird dieses mit Alkali gekocht, so entsteht neben Bornylen und zurückgebildeter Bornylen-carbonsäure durch Pinacolinumlagerung eine Camphen-hydrat-cis-(meso-carbonsäure), die spontan in ihr Lacton (IV), Schmp. 183°, $Sdp._{12} = 145—147°$, übergeht.

Läßt man dagegen auf Bornylen-carbonsäure (I) reine zentrierte wäßrige Bromwasserstoffsäure, spez. Gew. 1,83, bei 0° auf der Schüttelmaschine einwirken, so entsteht durch sofortige Pinacolinumlagerung die Camphen-hydro-bromid-cis-trans-(meso-carbonsäure) (V), Schmp. 157°, welche sich durch Kochen mit Na_2CO_3-Lösung in die Camphenhydrat-cis-trans-(meso-carbonsäure (VI), Schmp. 176°, und durch darauffolgende Wasserentziehung in Camphen-cis-trans-(meso-carbonsäure[2]) (VII), Schmp. 76—77°, $Sdp._{14} = 157°$,

[1]) Nachtrag zu den Abhandlungen Ann. Chem. **366**, 1 (1909); dies. Journ. (2) **104**, 1 (1921).

[2]) Für die Verbindungen V, VI, VII war früher [dies. Journ. (2) **104**, 5 u. 7 (1921)] angenommen worden, daß das Carboxyl in para-Stellung zum Hydroxyl stehe, eine Formulierung, die verlassen und durch obenstehende ersetzt wurde, um die nachfolgend beschriebene Racemisierung beim Übergang in die Iso-borneol-carbonsäure zu erklären. Die Formel der Carboxyl-camphen-camphersäure (a. a. O. S. 9) muß dementsprechend auch geändert werden. Die [Ann. Chem. **366**, 41 (1909); dies. Journ. (2) **84**, 781 (1911)] als Oxysäure, $C_{11}H_{18}O_3$ (Schmp. 171°) und als Dehydrosäure, $C_{11}H_{16}O_2$ (Schmp. 55°) mit einem Fragezeichen aufgeführten, in geringer Menge als Neben-

umwandelt. Lactonbildung findet hier infolge der cis-trans-Stellung von Carboxyl zu Hydroxyl nicht statt.

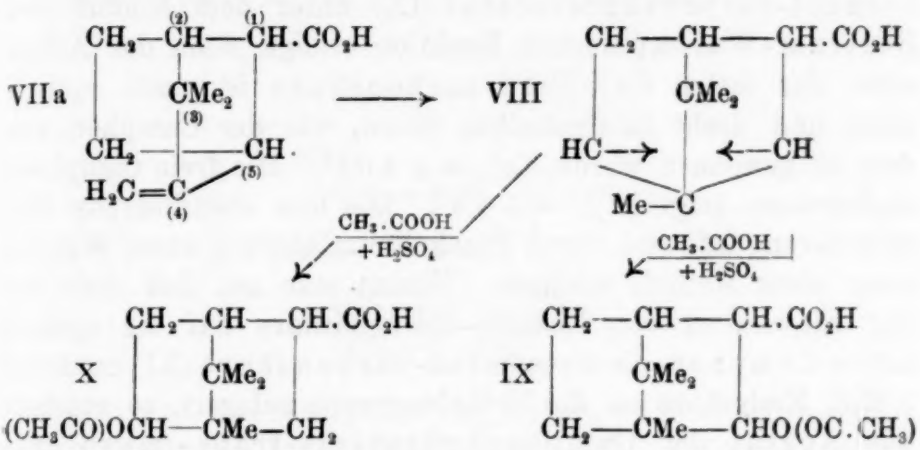


Die Camphen-cis-trans-(meso-carbonsäure (VII a)[1]) wird durch Eisessig–Schwefelsäure in das Acetat der rac.-Isoborneol-cis-trans-(ortho-carbonsäure) (IX), Schmelzpunkt 116°, einerseits und andererseits in das Acetat der Isoborneol-(para-carbonsäure) (X), Schmp. 159°, übergeführt. Die Umlagerung in die Verbindung von der Formel IX entspricht der Verwandlung des Camphens in Isobornylacetat bei der Bertram-Walbaumschen Reaktion, die Atomverschiebung nach Formel X ist mit der Überführung der

produkte entstandenen Verbindungen haben sich nach wiederholtem Umkrystallisieren als identisch mit obiger Camphenhydrat-carbonsäure, $C_{11}H_{18}O_3$ und der Camphencarbonsäure, $C_{11}H_{16}O_2$ herausgestellt; sie sind daher als selbständige Verbindungen zu streichen.

[1]) Die Formel VII wird hier in veränderter Schreibweise wiedergegeben.

Fenchene in Iso-fenchyl-alkohol durch Eisessig–Schwefelsäure zu vergleichen.[1]) Um diese nach entgegengesetzten Seiten des Moleküls sich vollziehende Anlagerung der Essigsäure in einfacher Weise zum Ausdruck zu bringen, nimmt man zweckmäßig ein Zwischenprodukt mit freien Valenzen (VIII) an.



Bei der Verseifung des vorstehenden Acetats (IX) bildet sich Camphan-2-oxy-3-carbonsäure[2]) (Schmp. 169°). Diese ist nicht nur in ihrer allgemeinen Konstitution, sondern auch in der räumlichen cis-trans-Lage von Carboxyl zu Hydroxyl und ferner als Racemat festgelegt: Daß sie eine 2-Oxy-3-carbonsäure ist, geht aus der Entstehung der in ihrer Konstitution bekannten Bornylencarbonsäure bei der Wasserabspaltung hervor; da sich andererseits das Acetat dieser Oxysäure (IX) bei der Bertram-Walbaumschen Reaktion bildet, dürfte sie eine Iso-borneol-carbonsäure sein; ferner ist sie als cis-trans-Iso-borneol-carbonsäure charakterisiert, weil sie sich durch Permanganat nicht oxydieren läßt und schließlich als Racemat, weil sie in Benzollösung die Ebene des polarisierten Lichtes nicht dreht, und bei der Oxydation mit Salpetersäure racemische Camphersäure vom Schmp. 202° liefert, auch entsteht durch Wasserentziehung daraus dieselbe race-

---

[1]) Dies. Journ. (2) **61**, 303 (1900); **106**, 33 (1923); Ann. Chem. **417**, 316 (1918).

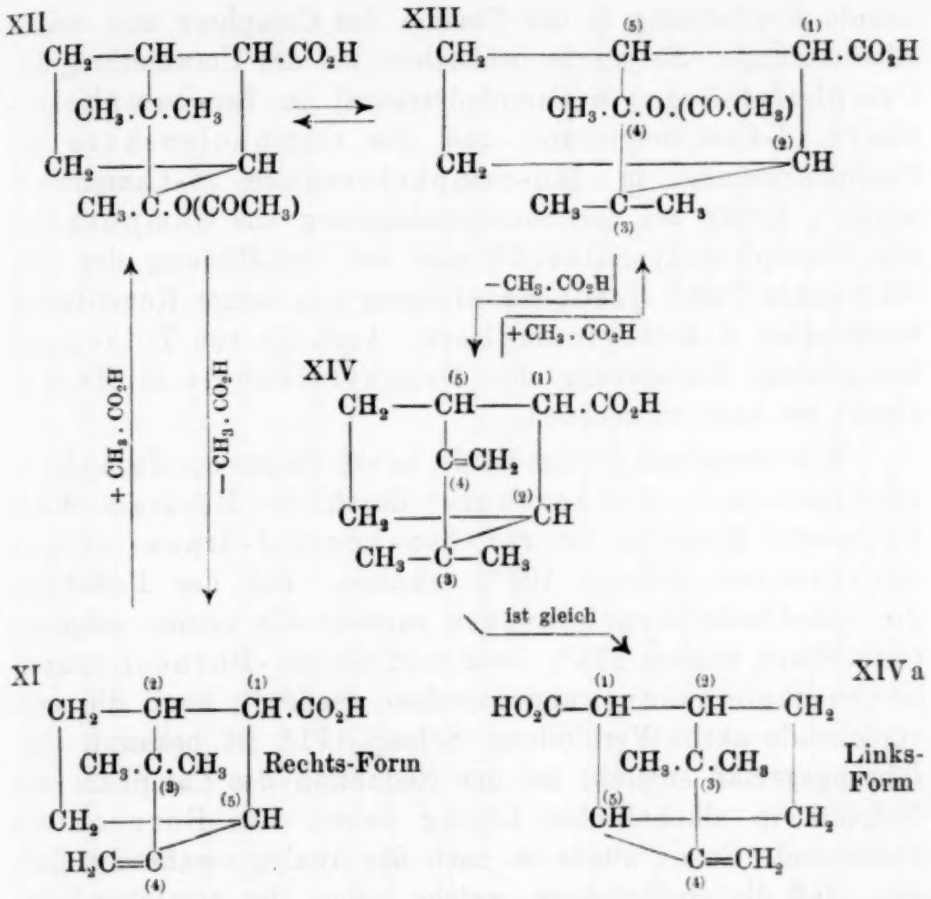
[2]) Vgl. dies. Journ. (2) **104**, 7 (1921). Der Schmelzpunkt ist in dieser Abhandlung S. 20 richtig angegeben, S. 7 und 21 aber infolge eines Druckfehlers 3° zu hoch.

mische Bornylen-carbonsäure (Schmp. 109—110°), welche wir aus dem racemischen Campher erhalten haben.[1])

Es fragt sich nun, bei welcher Umwandlung findet die Racemisierung statt? Wir haben festgestellt, daß sie beim Übergang der Camphen-carbonsäure (VIIa) in das Isoborneol-carbonsäure-acetat (IX) unter dem Einfluß der Bertram-Walbaumschen Reaktion erfolgt, denn der Äthylester der festen Camphen-carbonsäure ist noch optisch aktiv und dreht in demselben Sinne, wie der Campher, aus dem er gewonnen wurde, $[\alpha]_D = +4{,}04^0$. Die freie Camphencarbonsäure zeigt $[\alpha]_D^{23} = +4{,}3^0$. Die hier stattfindende Racemisierung läßt sich durch Pinakolinumlagerung unter Wanderung eines Methyls erklären. Nimmt man an, daß sich bei der Einwirkung von Eisessig–Schwefelsäure auf die optisch aktive Camphen-cis-trans-(meso-carbonsäure (XI) zunächst 1 Mol. Essigsäure an die Methylengruppe anlagert, so entsteht das Acetat der Camphenhydrat-cis-trans-(meso-carbonsäure) (XII). Dieses wird dann durch Austausch eines Methyls von der gem-Dimethylgruppe aus der Mesostellung gegen den Acetoxylrest in das Acetat der antilogen Camphenhydrat-cis-trans-(meso-carbonsäure) (XIII) übergehen. Spaltet sich daraus Essigsäure wieder ab, so entsteht eine Camphencarbonsäure (XIV), welche der optische Antipode und das Spiegelbild der ursprünglichen Camphen-carbonsäure (XI) ist, wie man aus einer Umformung der Schreibweise der Formel (XIV) in Formel (XIVa) erkennt. Da die Reaktion umkehrbar ist, wird sich ein Gleichgewichtszustand zwischen d- und l-Säure herausbilden, der zur racemischen Camphen-cis-trans-(meso-carbonsäure) führt.

Dann tritt das zweite Stadium der Bertram-Walbaumschen Reaktion ein; es wird durch die Formeln VIIa—X wiedergegeben, wobei ausgehend von dem Racemat (XI+XIVa) jedes der Endprodukte (IX) und (X) ebenfalls racemisch werden muß. Bornylen-carbonsäure (I) zeigt eine starke optische Drehung: d-Bornylen-carbonsäure: $[\alpha]_D^{20} = +139{,}89$ (in 10prozent. alkoholischer Lösung)[2]) und l-Bornylen-carbon-

[1]) Vgl. die vorstehende Abhandlung.
[2]) Rupe, Chem. Zentralbl. **1925**, I, 1293.



säure: $[\alpha]_D = -144^0$ (in Essigester).[1]) Da nun bei der Einwirkung von wäßriger Bromwasserstoffsäure auf Bornylencarbonsäure und darauf folgende Bromwasserstoffabspaltung aus dem entstandenen Bromid eine Camphencarbonsäure (VII) $\alpha_D = +0{,}43$ (1,002 g in 10 ccm Benzol) $[\alpha]_D^{23} = +4{,}3^0$ entsteht, deren Äthylester (Sdp. 121—122°) und $d_4^{16} = 0{,}9895$, auch nur eine schwache Drehung von $0{,}80^0$ im 2 cm-Rohr $= [\alpha]_D = +4{,}04^0$ zeigt, so ist wohl möglich, daß bereits das Bromid unter dem Einfluß des Bromwasserstoffes zum Teil racemisiert worden ist. An der vorher gegebenen Erklärung des Vorganges würde dies nichts ändern; an die Stelle des Acetoxylrestes hätte man dann in die Formeln XII und XIII Brom einzusetzen, welches sich gegen Methyl austauscht. Die hier angenommene Verschiebung eines Methyls aus der gem-Dimethylgruppe ist eine längst be-

[1]) Furness und Perkin, Chem. Zentralbl. **1914**, II, 1315.

kannte Erscheinung in der Chemie des Camphers und seiner Abkömmlinge. Sie wurde beobachtet bei der Umwandlung der Campholytsäure (α-Campholytsäure) in Iso-campholytsäure (β-Campholytsäure) und der Campholensäure (α-Campholensäure) in Iso-campholensäure (β-Campholensäure)[1]), ferner bei der Santenumlagerung aus Camphenilol bzw. Camphenilylchlorid[2]) und bei der Bildung des von Nametkin[3]) und Bredt-Savelsberg[4]) in seiner Konstitution festgelegten 4-Methylcamphers. Auch die von Toivonen[5]) beobachtete Umlagerung des Fenchylalkohols in Mesantenol ist dazu zu rechnen.

Wie vorstehend gezeigt wurde, haben wir aus der Camphen-cis-trans-(meso-carbonsäure) durch die Bertram-Walbaumsche Reaktion die rac.-Iso-borneol-trans-(ortho-carbonsäure) Schmp. 169°, erhalten. Bei der Reduktion der rac.-Camphocarbonsäure entsteht die zweite mögliche trans-Säure, Schmp. 154°; diese muß als rac.-Borneol-trans-(ortho-carbonsäure) angesprochen werden[6]); auch die entsprechende aktive Verbindung, Schmp. 171°, ist bekannt. Erfahrungsgemäß entsteht bei der Reduktion des Camphers mit Natrium in alkoholischer Lösung neben dem Borneol das Isoborneol. Somit würde es nach der Analogie wahrscheinlich sein, daß die cis-Oxysäure, welche neben der vorstehend bezeichneten trans-Säure bei der gleichartigen Reduktion aus Camphocarbonsäure entsteht, die Iso-borneol-cis-(ortho-carbonsäure) wäre; auch diese ist wie die trans-Säure in einer racemischen Form, Schmp. 130°, und in einer aktiven Form, Schmp. 101°, bekannt[7]). Unbekannt bliebe demnach noch die aktive und die racemische Borneol-cis-(ortho-

---

[1]) J. Bredt, Ann. Chem. **314**, 391 (1900); Semmler, Äther, Öle, Bd. III, S. 441 (1906); Journ. chem. Soc. **77**, 374 (1900); Compt. rend. **119**, 799 (1894), **120**, 927 (1895).

[2]) Ber. **32**, 1503 (1899); Chem. Zentralbl. **1917**, I, 640; Ber. **41**, 129 (1908); Ann. Chem. **437**, 3 (1924).

[3]) Ann. Chem. **459**, 156 (1927).

[4]) Ber. **64**, 600 (1931).

[5]) Acta Chem. Fennica II, 169 (1929).

[6]) Vgl. vorstehende Abhandlung; vgl. Ann. Chem. **366**, 7 (1909).

[7]) Vgl. nachstehende Tabelle.

Aktive Isoborneol-cis-(ortho-carbonsäure)	Aktive Borneol-trans-(ortho-carbonsäure)	Racem. Isoborneol-cis-(ortho-carbonsäure)	Racem. Borneol-trans-(ortho-carbonsäure)	Racem. Isoborneol-trans-(ortho-carbonsäure)
Vgl. Ann. Chem. **366**, 28 (1909)				
Schmp. 101° wird von alkalischer $KMnO_4$-Lösung zu aktiver Camphersäure, Schmp. 186° oxydiert	Schmp. 171° wird durch alkalische $KMnO_4$-Lösung nicht oxydiert	Schmp. 130—132° wird durch alkalische $KMnO_4$-Lösung schon in der Kälte zu racemischer Camphersäure, Schmp. 202—203° oxydiert	Schmp. 145° wird durch alkalische $KMnO_4$-Lösung auch nach mehrtägigem Stehen nicht oxydiert	Schmp. 169° wird durch alkalische $KMnO_4$-Lösung nicht oxydiert
werden durch Salpetersäure zu aktiver Camphersäure, Schmp. 186° oxydiert		werden durch Salpetersäure zu racemischer Camphersäure, Schmp. 202—203° oxydiert		
mit Acetylchlorid entsteht aus beiden Säuren dasselbe Acetat, Schmp. 123° der aktiven trans-Säure		mit Acetylchlorid entsteht aus beiden Säuren dasselbe Acetat, Schmp. 124° der racemischen trans-Säure		Das Acetat vom Schmp. 116° entsteht aus der Camphen-trans-meso-carbonsäure vom Schmp. 76—77° beim Behandeln mit Eisessig und Schwefelsäure

Durch Abspaltung von Wasser gehen die aktiven und die racemischen Oxysäuren, und zwar die cis-Säuren leichter als die trans-Säuren in die aktive bzw. racemische Bornylen-3-carbonsäure über. Die aktive Bornylencarbonsäure hat Schmp. 113°, $Sdp._{13}$ 158°; die racemische Bornylencarbonsäure zeigt den Schmp. 109—110° und den $Sdp._{14}$ 157—159°.

carbonsäure) und schließlich die aktive Iso-borneol-trans-(ortho-carbonsäure).

Es liegen bisher keine Anzeichen dafür vor, daß die aus Campher und CO_2 dargestellte Camphocarbonsäure in den zwei möglichen Formen einer Endo- und einer Exoverbindung tatsächlich existiert. Aus den hier angeführten Tatsachen läßt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit ebenfalls der Schluß ziehen, daß diese Camphocarbonsäure eine einheitliche Verbindung ist, und daß sie das Carboxyl in der Isoborneol-Stellung trägt; denn sonst hätten wir bei der Reduktion der rac.-Campho-carbonsäure auch die rac.-Iso-borneol-trans-(ortho-carbonsäure), Schmp. 169°, auffinden müssen, was nicht der Fall war.[1])

Wenn die Theorie richtig ist, welche für die Racemisierung des Acetats der cis-trans-Iso-borneol-ortho-carbonsäure (IX) bei seiner Entstehung aus der Camphen-carbonsäure von mir aufgestellt wurde (XI—XIVa), so muß auch das Acetat der Iso-borneol-para-carbonsäure (X), Schmp. 159°, und die daraus durch Verseifen entstehende Oxysäure[2]), Schmelzpunkt 180°, racemisch sein. Wir haben festgestellt, daß beide Verbindungen in 10prozent. alkoholischer Lösung optisch vollkommen inaktiv sind, der endgültige Beweis dafür, daß diese Inaktivität ebenso wie bei der Orthoverbindung durch Racemie bedingt ist, steht aber noch aus.

Die hier gegebene Betrachtung über die Racemisierung durch Pinacolinumlagerung bildet auch den Wegweiser für die Erklärung der längst bekannten Tatsache, daß Isoborneol und Campher, welche man aus aktivem Camphen durch die Bertram-Walbaumsche Reaktion darstellt, stets racemisch sind. Wenn man in den obigen Formeln VIIa—XIVa die Carboxylgruppen durch Wasserstoffe ersetzt, so ergibt sich die Erklärung an Hand meiner Ausführungen von selbst. Auf die Möglichkeit dieser Atomverschiebung machen Nametkin und Brüssow[3]) bereits aufmerksam. Sie sagen aber dazu: „Es

---

[1]) Es ist bemerkenswert, daß bei der elektrolytischen Reduktion der optisch aktiven Epicampho-carbonsäure die vier theoretisch möglichen Epiborneol-carbonsäuren erhalten worden sind [dies. Journ. 89, 248 (1914)].

[2]) Dies. Journ. [2] 104, 19 (1921).

[3]) Ann. 459, 158 u. 160 (1927).

ist besonders interessant, daß das Dehydratationsprodukt des Isoborneols in beiden Fällen ein und derselbe Kohlenwasserstoff, das Camphen sein muß, was, wie wir annehmen, die gute Ausbeute und Einheitlichkeit des bei dieser Reaktion erhaltenen Produkts bedingt". In Wirklichkeit kann aber hierbei nicht ein und dasselbe Camphen entstehen, vielmehr müssen zwei optisch verschiedene Camphene, d-Camphen und l-Camphen auftreten, wie von mir am analogen Beispiel der Camphen-carbonsäure (Formel XI—XIVa) gezeigt wurde.[1])

Die Formeln VIIa—X zeigen ferner noch, daß vom Camphen aus die Racemisierung des Isoborneols bei der Bertram-Walbaumschen Reaktion noch in einer anderen Weise möglich ist.[2]) Man könnte diese zweite Atomverschiebung als die horizontale[3]) bezeichnen, wenn man die erstgenannte Pinacolinumlagerung als eine vertikale auffaßt.

---

[1]) Vgl. Bredt-Savelsberg u. Buchkremer [Ber. 64, 603 (1931)].

[2]) Vgl. auch P. Lipp, Ber. 53, 773 (1920). Im Zusammenhang mit dieser Theorie werden die Racemisierungserscheinungen am Camphen selbst zur Zeit von Herrn Lipp im hiesigen Institut eingehend experimentell nachgeprüft. Die Bearbeitung dieses Themas möchten wir uns daher vorbehalten [vgl. auch Houben u. Pfankuch, Ann. 483, 273 (1930)].

[3]) A. von Baeyer machte den zweckmäßigen Vorschlag, die Verbindungen der Campherreihe so zu schreiben, daß der Schwerpunkt möglichst tief liegt, also das ω-Methyl in der Formel zu unterst steht. Daraus ergibt sich eindeutig die horizontale und die vertikale Richtung im Molekül.

Ich bin damit beschäftigt, festzustellen, ob die Atomverschiebung des unbeständigen Dichlor-camphans, welche zu dem von mir entdeckten isomeren, beständigen Dichlor-camphan führte [Ann. 314, 386 (1900)], durch vertikale oder durch horizontale Pinacolinumlagerung [vgl. Meerwein u. Wortmann, Ann. 435, 199 (1924)] erfolgt.

Mitteilung aus der Anorgan. Abteil. des Chem. Institutes
der Universität Bonn

Über die Polymerisation des Indols

II. Mitteilung[1])

Die Einwirkung von wäßrigen Halogenwasserstoffen auf Indol

Von **O. Schmitz-Dumont, B. Nicolojannis, E. Schnorrenberg** und **H. H. Saenger**

Mit 7 Figuren

(Eingegangen am 30. Mai 1931)

In einer früher erschienenen Abhandlung von O. Schmitz-Dumont und B. Nicolojannis[1]) wurde die Darstellung des Diindols[2]) beschrieben. Es wurde gezeigt, daß es sich aus dem Hydrochlorid durch Einwirkung von Alkali gewinnen läßt. Demgegenüber standen die Angaben von Oddo[3]), wonach es nicht gelingt, Diindol aus seinem Hydrochlorid in Freiheit zu setzen, weil es sich angeblich unter der Wirkung des Alkalis sofort zu Triindol polymerisieren soll, was wir in keinem Falle bestätigen konnten. Oddo ließ Indol mit wäßriger Chlorwasserstoffsäure reagieren und erhielt bei Anwendung sowohl von 15prozent. als auch von 5prozent. Salzsäure ein Hydrochlorid, das nach der Chlorbestimmung Diindol-Hydrochlorid sein mußte. Aus dem mittels 5prozent. Salzsäure erhaltenen Hydrochlorid konnte Oddo ein Produkt von höherem Schmelzpunkt als dem des Indols gewinnen, dessen Natur nicht aufgeklärt wurde[4]). In einer späteren Arbeit[3]) wird die Einwirkung

---

[1]) I. Mitteil., Ber. **63**, 323 (1930).

[2]) Als Schmelzpunkt des Diindols wurde 107° angegeben; inzwischen gelang es, den Schmelzpunkt auf 111° zu erhöhen (vgl. S. 170, Vers. Nr. 30).

[3]) Gazz. chim. Ital. **54**, 339, 343 (1924).

[4]) Gazz. chim. Ital. **43**, I, 388 (1913).

von Alkali auf Diindol-Hydrochlorid beschrieben. Hierbei soll lediglich Triindol entstehen. Die zu unseren Erfahrungen in Widerspruch stehenden Resultate Oddos veranlaßten uns, zunächst die Polymerisation des Indols mittels wäßriger Halogenwasserstoffe eingehend zu untersuchen.

In dieser Arbeit soll über die Versuchsergebnisse berichtet werden; eine spätere behandelt den Polymerisationsmechanismus.

Im Einklang mit den Angaben Oddos erhielten wir bei der Reaktion von 15prozent. Salzsäure mit Indol bei etwa $+20^0$ ein sehr schwer lösliches, krystallines Hydrochlorid, das nach der Chlorbestimmung reines Diindol-Hydrochlorid sein mußte. Aus diesem Salz ließ sich durch HCl-Abspaltung Diindol in guter Ausbeute gewinnen. Die Einwirkung von 5prozent. Salzsäure führt nach Oddo ebenfalls zu Diindol-Hydrochlorid. Dies können wir nicht ohne Einschränkung bestätigen. Wir fanden, daß sich reines Diindol-Hydrochlorid nur unter ganz bestimmten Bedingungen bildet.

Eine umfassende Untersuchung führte zu dem Ergebnis, daß bei der Einwirkung wäßriger Halogenwasserstoffsäuren auf Indol je nach Wahl der Versuchsbedingungen

1. reines Triindol,
2. ein Gemisch, das je nach den Verhältnissen mehr oder weniger Tri- und Diindol enthält, und
3. reines Diindol

entstehen kann. Die Polymeren scheiden sich stets als schwer lösliche Hydrohalogenide ab. Die Hydrohalogenide des Diindols sind leichter löslich als die des Triindols und die Hydrochloride wiederum leichter löslich als die Hydrobromide.

Es sei bereits an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß außer Tri- und Diindol auch andere Stoffe entstehen können, deren Natur noch aufgeklärt werden muß.

Der Polymerisationsverlauf wird hauptsächlich von folgenden Faktoren maßgebend beeinflußt:

I. Von der Säurekonzentration,
II. von der Reaktionsdauer,
III. von der Temperatur,
IV. von dem Verhältnis der angewandten Menge Indol zu dem Säurevolumen.

Außerdem hängt das Versuchsergebnis noch von der Wahl der Säure ab.

Im folgenden geben wir zunächst einen kurzen Überblick über die wichtigsten Ergebnisse. Die eingehende Besprechung der Experimentalbefunde erfolgt im Versuchsteil.

I. Einfluß der Säurekonzentration

Eine Erhöhung der Säurekonzentration macht sich zunächst in einem schnelleren Verlauf des Polymerisationsvorganges geltend. So wurden mit 0,25 n-HCl innerhalb 2 Stunden nur 50% des Indols polymerisiert, während 1,5 n-HCl in der gleichen Zeit das Indol zu 86% in Polymere umwandelt. Ferner wird durch die Säurekonzentration die Zusammensetzung des Polymerisationsproduktes bestimmt. Verschiedene mit Salzsäure bei Raumtemperatur (+ 20°) ausgeführte Versuchsreihen zeigten, daß in Bereichen geringerer Konzentration die Bildung des Triindols, in gewissen höheren Konzentrationsbereichen die Entstehung des Diindols vorherrschend ist. Die genauen Werte der betreffenden Konzentrationsbereiche sind in erster Linie eine Funktion der Temperatur. Geht man von der Chlor- zur Bromwasserstoffsäure über, so verschiebt sich der Konzentrationsbereich, innerhalb dessen Triindol gebildet werden kann, nach der Seite geringerer Konzentrationen, während beim Übergang zur Fluorwasserstoffsäure das Umgekehrte der Fall ist. Konzentrationen, die bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure lediglich die Bildung von Diindol bewirken, führen bei Fluorwasserstoffsäure ausschließlich zu Triindol. Man ersieht aus diesen Befunden, daß außer den Wasserstoffionen auch dem Anion eine gewisse Rolle bei dem Polymerisationsprozeß zugeschrieben werden muß.

II. Einfluß der Reaktionsdauer

Da sich das Indol unter der Wirkung wäßriger Halogenwasserstoffsäuren nicht momentan polymerisiert, ist es selbstverständlich, daß mit der Zeit zunächst die Menge der gesamten Polymerisationsprodukte ansteigen wird, bis sämtliches Indol umgewandelt ist. Es war nun die Frage, ob auch nach vollkommener Polymerisation des Indols weitere Veränderungen erfolgen. Um hier Klarheit zu schaffen, führten wir einige

Versuchsreihen aus, bei denen die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Zeit untersucht wurde. Fig. 1 zeigt das Ergebnis, wie es mit 0,25 n-Chlorwasserstoffsäure bei $+20^{\circ}$ erhalten wurde. Auf der Abszisse sind die Reaktionszeiten in Stunden und auf der Ordinate die Ausbeuten an Polymeren in Prozenten, bezogen auf die angewandte Idolmenge, aufgetragen. Kurve I gibt die Ausbeuten an gesamten Polymeren, Kurve II an Triindol und Kurve III die Ausbeuten an Diindol wieder[1]). Wird der Versuch bereits nach 2 Stunden unterbrochen, so sind, wie aus Kurve I hervorgeht, erst 42% des Indols polymerisiert. Während dieser Zeit bilden sich 20% Triindol (Kurve II) und 8% Diindol (Kurve III). Nach 16 Stunden ist die Polymerisation sozusagen

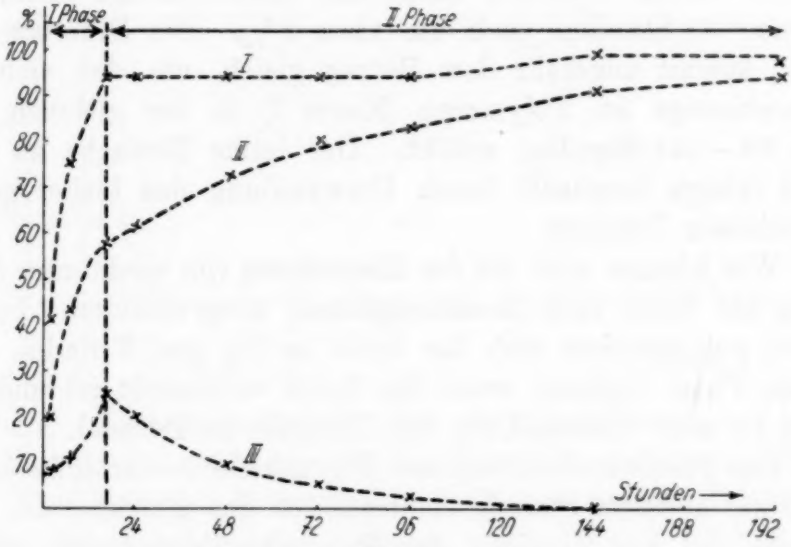


Fig. 1

vollständig. Es lassen sich 94% an Polymeren gewinnen. Dieser Wert bleibt längere Zeit hindurch (120 Stunden) konstant, um dann nochmals um etwa 5% zu steigen, eine Tatsache, auf die wir später noch zurückkommen werden. Wie man aus dem Verlauf der beiden Kurven II und III ersehen kann, ist nach vollkommener Polymerisation des Indols (nach 16 Stunden) keineswegs ein stationärer Zustand erreicht. Die

[1]) Die Kurven II und III beziehen sich auf die Rohausbeuten. Dasselbe gilt für die Fig. 2 u. 3.

Triindolmenge steigt stetig weiter, bis nach etwa 192 Stunden alles Indol quantitativ in Triindol übergeführt ist. Dagegen hat nach beendeter Polymerisation des Indols das Diindol sein Maximum erreicht und sinkt allmählich wieder bis auf den Wert Null, was nach etwa 130 Stunden der Fall ist. Vergleicht man die Kurven II und III, so erkennt man, daß innerhalb ein und desselben Zeitintervalles die Abnahme des Diindols annähernd der Zunahme des Triindols entspricht. Aus diesem Befund muß man schließen, daß sich das gebildete Diindol allmählich in Triindol umwandelt. Wie in einer folgenden Abhandlung dargelegt wird, konnte diese Annahme durch andere Versuche bestätigt werden. Trotzdem nach 96 Stunden aus dem Reaktionsprodukt nur 2,5% Diindol isoliert werden konnten, steigt die Triindolmenge innerhalb weiterer 48 Stunden noch um etwa 8%. Die Differenz von 5,5% kommt ungefähr dem Betrag gleich, um den sich die Gesamtmenge an Polymeren (Kurve I) in der gleichen Zeit (von 96—144 Stunden) erhöht. Der letzte Zuwachs an Triindol erfolgt demnach durch Umwandlung des bisher gelöst gebliebenen Diindols.

Wir können also bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Indol zwei Reaktionsphasen unterscheiden. In der ersten polymerisiert sich das Indol zu Di- und Triindol. Die zweite Phase beginnt, wenn das Indol verbraucht ist und besteht in einer Umwandlung des Diindols in Triindol.

Das Studium des zeitlichen Polymerisationsverlaufes ergab auch bei anderen Säurekonzentrationen das gleiche Bild. Die Kurven der Fig. 2 zeigen den Polymerisationsprozeß, wie er sich bei Anwendung von 1,5 n-Chlorwasserstoffsäure abspielt. Auch hier sind die beiden Reaktionsphasen deutlich zu erkennen und die Abnahme der Diindolmenge innerhalb der zweiten Phase entspricht ebenfalls der Zunahme der Triindolmenge. Aus einem Vergleich der Fig. 2 mit dem unter gleichen Bedingungen erhaltenen für 0,25 n-Chlorwasserstoffsäure geltenden Kurvenbild der Fig. 3 ergeben sich weitere Aufschlüsse über den Einfluß der Säurekonzentration auf den Polymerisationsverlauf. Zunächst erkennt man deutlich, daß durch Heraufsetzung der Säurekonzentration der Polymerisationsprozeß während der ersten Phase anfangs sehr beschleunigt

wird, was sich bereits aus den Versuchen des vorhergehenden Abschnittes ergab. Die Umwandlung des Diindols in Triindol (zweite Phase) verläuft dagegen bei höherer Konzentration langsamer als bei niederer, wie aus dem Vergleich der die Diindolausbeuten wiedergebenden Kurven (III) hervorgeht.

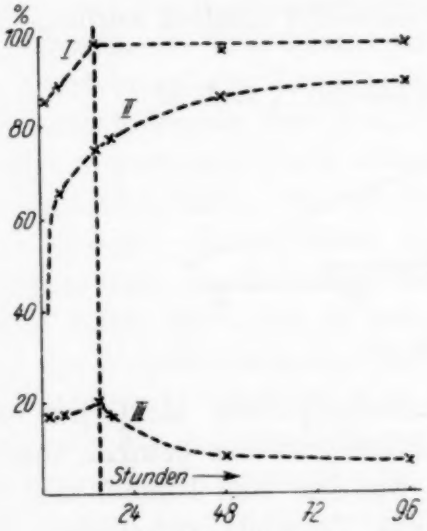


Fig. 2

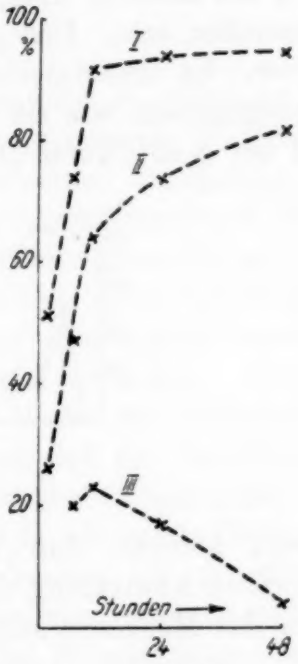


Fig. 3

Die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes hängt demnach in hohem Masse von der Einwirkungsdauer der Säure ab. Je früher der Versuch innerhalb der zweiten Reaktionsphase unterbrochen wird, um so mehr Diindol enthält das Polymerisationsprodukt.

III. Einfluß der Temperatur

Es war vorauszusehen, daß Temperatursteigerung zunächst eine Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit zur Folge haben würde. Dagegen war die Frage, in welcher Weise das Verhältnis der Triindolausbeute zur Diiondolausbeute durch die Temperatur beeinflußt wird, nur durch das Experiment zu beantworten. Es zeigte sich, daß bei niederen Temperaturen mehr Diindol, bei höheren dagegen mehr Triindol erhalten wird. Um diese Befunde zu erklären, könnte man annehmen,

daß durch die Temperaturerhöhung lediglich der Polymerisationsprozeß und die daran anschließende Umwandlung des Diindols beschleunigt würde. In diesem Fall müßten sämtliche bei niederen Temperaturen im Laufe der ersten und zweiten Phase vorkommenden Verhältnisse (Diindol: Triindol) auch bei höheren Temperaturen, jedoch nach kürzeren Zeiten anzutreffen sein. Daß dies nicht der Fall ist, geht aus Fig. 4 hervor. Es sind daselbst die Verhältnisse von Diindol: Triindol wiedergegeben, wie sie einmal bei $+20^0$ (Kurve I), das andere Mal bei $+30^0$ (Kurve II) mit 0,25 n-HCl erhalten wurden. Man

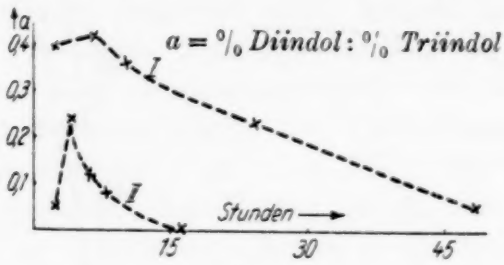


Fig. 4

ersieht hieraus, daß Temperatursteigerung nicht nur eine schnellere Abwicklung des Reaktionsprozesses bewirkt, sondern auch das Mengenverhältnis, in welchem sich Diindol und Triindol abscheiden, zugunsten des Triindols verschiebt. Wie Versuche mit Bromwasserstoffsäure zeigten, entsteht unter Umständen bei niederer Temperatur lediglich Diindol, während bei höherer Temperatur bereits innerhalb der ersten Reaktionsphase beträchtliche Mengen Triindol gebildet werden (vgl. S. 178, Vers. Nr. 72).

IV. Einfluß des Säurevolumens

Vermehrt man das Säurevolumen, ohne die Menge des angewandten Indols zu ändern, so wird die Zeit, in der alles Indol polymerisiert wird, verkürzt, da die in Lösung befindliche, also zur Reaktion gelangende absolute Indolmenge größer geworden ist. Die Polymerisation des Indols (erste Phase) muß sich schneller abspielen. Aber auch die Umwandlung des Diindols (zweite Phase) wird sich rascher vollziehen, wenn sie in der Lösung erfolgt, was anzunehmen ist. Das Ergebnis einer größeren Zahl entsprechender Versuche zeigt, daß bei Ver-

mehrung des Säurevolumens nicht nur die Reaktion schneller verläuft; vielmehr wird das Mengenverhältnis von Diindol: Triindol zugunsten des Triindols verschoben. Demnach läßt sich mit Vermehrung des Säurevolumens die gleiche Wirkung wie mit Temperaturerhöhung erzielen.

Zusammenfassung

Überblicken wir die gesamten Resultate, so erkennen wir, daß es sehr mannigfaltige Mittel gibt, um einerseits die Diindol-andererseits die Triindolausbeute zu erhöhen. Steigerung der Säurekonzentration, Verkürzung der Einwirkungsdauer, Temperaturerniedrigung und Verminderung des Säurevolumens bewirken in gewissem Grade denselben Effekt, nämlich Erhöhung der Diindolausbeute. Durch die entgegengesetzten Änderungen wird dagegen die Ausbeute an Triindol vermehrt. Weitere Möglichkeiten ergeben sich aus der Wahl der betreffenden Säure, wobei besonders zu beachten ist, daß die Empfindlichkeit des Polymerisationsprozesses gegenüber Änderungen der Bedingungen in der Reihe HBr, HCl, H_2F_2 abnimmt. Während man bei Fluorwasserstoffsäure weitgehendst mit der Säurekonzentration, Temperatur usw. variieren kann, ohne zu anderen Ergebnissen zu gelangen, verändern bei Bromwasserstoffsäure schon ganz geringfügige Änderungen der Versuchsbedingungen das Bild des Reaktionsprozesses ganz wesentlich. Aus alledem ergeben sich sehr verschiedene Wege, um einerseits reines Diindol, andererseits reines Triindol zu gewinnen. In Tab. I sind einige Möglichkeiten zusammengefaßt, welche für die Gewinnung von reinem Diindol bestehen. Am schnellsten führt die Einwirkung von 4 n-Salzsäure zum Ziel.

Tabelle I

Darstellung von Diindol

Säure	HCl		HBr
Säurevol. auf 1,5 g Indol . .	50	150	150
Mol.-Konz.	4,0	1,5	1,0
Temp.	+20°	0°	+20°
Reaktionsdauer in Stdn. . .	24	48	48
Versuch Nr.	79	54	26

Aus Tab. II sind einige Wege zu ersehen, um zu reinem Triindol zu gelangen. Als Darstellungsmethode eignet sich am besten die Einwirkung von 0,25 n-Salzsäure bei +30°. Wenn genügend geschüttelt wird, ist alles Indol bereits nach 16 Stunden in Triindol umgewandelt. Auf Grund der gewonnenen Kenntnisse lassen sich natürlich noch bedeutend mehr Möglichkeiten voraussehen. So wird man Indol z. B. auch mit 0,25 n-Bromwasserstoffsäure vollständig in Triindol überführen können, entweder durch Verlängerung der Reaktionsdauer, Temperatursteigerung oder Vermehrung des Säurevolumens.

Tabelle II

Darstellung von Triindol

Säure	H_2F_2	HCl		
Säurevol. auf 1,5 g Indol . .	150	150		400
Mol.-Konz.	4	0,25	0,5	0,25
Temp.	+20°	+30°	+20°	+20°
Reaktionsdauer in Stdn. . .	48	16	48	16
Versuch Nr.	28	63	17	76

In bezug auf den Reaktionsmechanismus ergab sich die interessante Tatsache, daß sich Diindol in Gegenwart von verdünnter Salzsäure in Triindol verwandeln kann. Hiermit ist zugleich eine Erklärung für die Angabe Oddos gegeben, daß bei dem Versuch, Diindol aus seinem Hydrochlorid mittels Alkalis freizumachen, Triindol erhalten wird. Oddo erwärmte nämlich die wäßrige Aufschlämmung des Diindolhydrochlorides zuerst auf +50°, bevor er mit Alkali neutralisierte. In Berührung mit Wasser werden, besonders beim Erwärmen, beträchtliche Mengen Salzsäure aus dem Hydrochlorid abgespalten, welche die Umwandlung des Diindols in Triindol bewirken. Über den Umwandlungsmechanismus, den wir eingehend untersucht haben, werden wir demnächst berichten.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt, wofür wir auch an dieser Stelle ergebenst danken. Desgleichen sind wir der Teerverwertungs-A.G. zu Duisburg-Meiderich für die Lieferung von Indol zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Die Reaktion von Halogenwasserstoffsäuren auf Indol erfolgt, wenigstens bei den verdünnten Säuren, in der wäßrigen Lösung, die sich nach einiger Zeit trübt und zwar um so eher, je konzentrierter die Säure ist (z. B. bei 1,5 n-HCl bereits innerhalb 30 Minuten, bei 0,25 n-HCl erst nach etwa 1 Stunde). Nach Eintritt der Trübung beginnt die Abscheidung der Polymerisationsprodukte in Form der Hydrohalogenide. In dem Maße, wie die Polymerisation fortschreitet, geht das zunächst als Bodenkörper vorhandene Indol in Lösung. Konzentriertere Säuren (z. B. 4 n-HCl) wandeln auch das ungelöste Indol direkt um. Gibt man auf einen Indolkrystall einen Tropfen 4 n-HCl, so wird der Krystall undurchsichtig und zerfällt allmählich in ein krystallines Pulver. Gleichzeitig erfolgt auch eine Abscheidung von Hydrochlorid aus der Flüssigkeit, ein Zeichen, daß auch hierbei die Reaktion teilweise in der Lösung vonstatten geht.

I. Einfluß der Säurekonzentration

A. Versuche mit Chlorwasserstoffsäure

Es wurden stets auf 100 ccm der Säure 1 g gepulvertes Indol verwandt. Die Reaktionen vollzogen wir in geschlossenen Kolben bei + 20°. Das Reaktionsprodukt wurde nach 48 Stunden abgenutscht, auf Ton gepreßt und im Vakuumexsiccator über Ätzkali getrocknet. Zur Entfernung von etwa noch unverändertem Indol behandelten wir es mit Äther. Die Analyse wurde nach der in der ersten Mitteilung beschriebenen Methode ausgeführt. Um die Polymerisationsprodukte in Freiheit zu setzen, erwärmten wir die Hydrochloride mit einem Gemisch von 10 ccm 15 prozent. Ammoniak und 2 ccm 2 n-Natronlauge auf dem Wasserbade. Die Zersetzung verläuft quantitativ, wenn reines Triindol-hydrochlorid vorliegt. Das freigemachte Triindol bleibt auch in der Wärme pulverig, so daß es nicht zu Einschlüssen von noch unverändertem Hydrochlorid kommt. Enthält das Polymerisationsprodukt jedoch nennenswerte Mengen Diindol, so entsteht eine zusammengebackene oder sogar geschmolzene Masse, die meistens noch geringe Mengen unveränderten Hydrochlorides einschließt. Für

die Weiterverarbeitung ist es notwendig, daß alles Hydrochlorid zersetzt ist; anderenfalls tritt im Verlaufe der weiteren Verarbeitung weitgehende Harzbildung ein. Wird im Polymerisationsprodukt noch Chlor festgestellt (durch die grüne Flammenfärbung eines mit der Substanz behafteten oxydierten Kupferdrahtes), so bleibt nichts anderes übrig, als die HCl-Abspaltung nach sorgfältigem Pulvrisieren zu wiederholen. Der Schmelzpunkt[1]) des getrockneten Polymerisationsproduktes gibt bereits einen Anhalt über seine Zusammensetzung. Bei Anwesenheit von Spuren Diindols tritt bereits weit unter dem Schmelzpunkt des Triindols Sintern ein. Bei einem Gehalt von etwa 10% Diindol sintern die Substanzen unterhalb des Schmelzpunktes vom Diindol, schmelzen aber erst oberhalb 110° durch. Besteht das Produkt hauptsächlich aus Diindol, so tritt unterhalb 110° Schmelzen ein; die Schmelze bleibt jedoch bei steigender Temperatur noch längere Zeit trübe.

Um Diindol vom Triindol zu trennen, wird das Gemisch öfters mit Ligroin auf dem Wasserbade behandelt. Enthält es größere Mengen Diindol, so zerfließt es unter dem heißen Ligroin zu einer mehr oder weniger zähen Masse, die in dem Maße, wie das Diindol herausgelöst wird, pulvrige Beschaffenheit annimmt.[2]) Man hat also über die Vollständigkeit des Trennungsprozesses ein gutes Kriterium. Zurück bleibt alles Triindol, das auch in heißem Ligroin äußerst schwer löslich ist. Sind in dem Polymerisationsprodukt größere Mengen harziger Bestandteile enthalten, so läßt sich das Diindol nicht vollkommen herauslösen. In diesem Falle muß man nach möglichst weitgehender Extraktion den Rückstand in ganz wenig heißem Benzol lösen. Beim Erkalten krystallisiert der größte Teil des Triindols und ein großer Teil des Diindols aus, während die Harze in Lösung bleiben. Aus dem so erhaltenen Gemisch läßt sich das Diindol ohne weiteres mit Ligroin entfernen.

Die Ligroinlösungen trüben sich beim Erkalten und nach

---

[1]) Die Schmelzpunktsangaben betreffen die Temperatur, bei der die Substanz völlig durchgeschmolzen ist.

[2]) Bei Anwesenheit von viel Diindol ist es zweckmäßig, zuerst mit tiefer siedenden Ligroinfraktionen (Sdp. 70—80°) zu extrahieren, um ein Schmelzen der Substanz zu vermeiden.

mehrstündigem Stehen beginnt das Diindol in kleinen Wärzchen zu krystallisieren. Oft scheidet es sich auch als Öl ab, das aber meistens nach 1—2 Tagen krystallin erstarrt, sofern es nicht durch harzige Beimengungen zu sehr verunreinigt ist. Nach 2 Tagen wird das Ligroin abgegossen, mit Petroläther nachgespült und die Schale mit dem an der Wandung haftenden Diindol im Vakuumexsiccator neben Paraffin 1 Tag stehen gelassen. Die mikrokrystallinen Wärzchen des Diindols sitzen oft auf einem die Glaswandung überziehenden lackartigen dünnen Film, von dem sie ohne Schwierigkeiten lösgelöst und zur Wägung gebracht werden können. Die nicht besonders gute Krystallisationsfähigkeit und die öfters beobachtete Mitabscheidung geringer Harzmengen bringt es mit sich, daß man Diindol nie in vollkommener Reinheit aus dem Polymerisationsgemisch gewinnen kann, so daß die quantitative Erfassung besonders bei Gegenwart harzartiger Bestandteile zu wünschen übrig läßt. Triindol kann man dagegen durch Umkrystallisieren aus Alkohol ohne Schwierigkeiten zu über 90% in vollkommener Reinheit isolieren. Zu diesem Zweck wird das rohe Triindol, das in vielen Fällen bereits schmelzpunktsrein war, in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst, filtriert, zweimal mit heißem Alkohol nachgespült und nach dem Einengen auf $^1/_4$ des Volumens zur Krystallisation gestellt, die durch Reiben mit einem Glasstabe beschleunigt wird. Etwa vorhandene Harze bleiben gelöst.

Über die zunächst erzielten Resultate gibt Tabelle III einen Überblick.[1])

Tabelle III

Versuch Nr.	1	2	3
Mol-Konz. HCl .	0,16	0,48	1,45
% Hydrochlorid . .	89	91	97
% Chlor	9,15	9,34	10,17
% Diindol	0	4,1	13,1
% Triindol	71 (59)	66 (57)	54 (46)

[1]) Die Ausbeute an Hydrochlorid ist aus dem Chlorgehalt berechnet. Die prozentualen Angaben für Diindol und Triindol beziehen sich auf das jeweils gewonnene Polymerisationsprodukt; die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die angewandte Menge Indol.

Die Ausbeuten an Hydrochlorid lagen stets um 90% herum, und zwar stiegen sie mit der Säurekonzentration, was auf eine parallelgehende Löslichkeitsabnahme zurückgeführt werden muß. Die geringen noch in Lösung befindlichen Mengen bestanden zum Teil aus Harzen. Der Chlorgehalt der Hydrochloride nahm mit der Säurekonzentration zu. Das mit 0,16 n-Salzsäure erhaltene Reaktionsprodukt besaß einen Chlorwert, der genau auf Triindol-hydrochlorid stimmte. Dementsprechend ließ sich daraus kein Diindol, jedoch in guter Ausbeute Triindol gewinnen. Wird die Säurekonzentration auf 0,48 n erhöht, so steigt der Chlorwert des resultierenden Hydrochlorides ein wenig. Da das Äquivalentgewicht des Diindols kleiner als das des Triindols ist, läßt sich die Zunahme des Chlorgehaltes auf eine Beimengung von Diindol zurückführen. Die Aufarbeitung des Polymerisationsproduktes bestätigte diese Vermutung. Es konnten 4,1% Diindol isoliert werden, während folgerichtig die Triindolausbeute zurückgegangen war. Versuch 3 lieferte noch weniger Triindol, dagegen bedeutend mehr Diindol, was bereits die Chlorbestimmung voraussehen ließ.

Versuchsdaten: 1,5 g Indol, 150 ccm Säure, + 20°, 48 Stunden.

1. **0,16 n-HCl**: 1,5 g Hydrochlorid.

0,3225 g Subst.: 0,0877 g Ag.

$(C_8H_7N)_3$.HCl Ber. Cl 9,15 Gef. Cl 9,15

0,9 g Subst.: 0,73 g Polym.-Prod., Schmp. 155° unscharf. Aus dem Ligroinauszug: kein Diindol, geringe Mengen Harze. 0,63 g rohes Triindol, Schmp. 162,5°; umkryst.: 0,53 g, Schmelzpunkt 168°.

2. **0,48 n-HCl**: 1,53 g Hydrochlorid.

0,2699 g Subst.: 0,0767 g Ag. Gef. Cl 9,34.

0,9 g Subst.: 0,73 g Polym.-Prod., Erw. 134°, Schmelzpunkt 146°; 0,03 g Diindol, Schmp. 100—103°; 0,6 g rohes Triindol, Schmp. 158—161°; umkryst.: 0,5 g, Schmp. 168°.

3. **1,45 n-HCl**: 1,58 g Hydrochlorid.

0,3128 g Subst.: 0,0968 g Ag. Gef. Cl 10,17

1,03 g Subst.: 0,84 g Polym.-Prod., Erw. 55°, Schmelzpunkt 135°; 0,11 g Diindol, Schmp. 107°; 0,48 g rohes Triindol, Schmp. 156—160°; umkryst.: 0,45 g, Schmp. 167°.

4. Die Einwirkung von **4,5 n-HCl** führt bei + 20° nach 24 Stunden zu reinem Diindol-hydrochlorid: 4 g Indol und 400 ccm Salzsäure (4,5 n) gaben 3,9 g Hydrochlorid, schwach rosa gefärbt.

0,3024 g Subst.: 0,1206 g Ag.

$(C_8H_7N)_2.HCl$ Ber. Cl 13,10 Gef. Cl 13,11

0,5 g Substanz wurden längere Zeit mit verdünntem Ammoniak und Natronlauge ohne zu Erwärmen geschüttelt; 0,42 g Polym.-Prod., Schmp. 102°; aus Ligroin umkrystallisiert: Schmp. 107°.

Eine bei + 20° und einer Reaktionsdauer von 48 Stunden ausgeführte Versuchsreihe zeigte, daß die Triindolausbeute mit zunehmender Säurekonzentration nicht stetig abnimmt, daß vielmehr bei 1 n-Salzsäure ein Maximum vorhanden ist. Die Ergebnisse sind aus Fig. 5 zu ersehen.

Kurve I gibt die Ausbeuten an gesamten Polymeren, Kurve II an reinem Triindol in Prozenten der angewandten Indolmenge wieder. Die Kurven verlaufen in dem Konzentrationsbereich von 0,25 n bis 1 n ungefähr parallel; d. h. die Zunahme der Triindolausbeute wird durch vollkommenere Polymerisation des Indols hervorgerufen. Unter den gewählten Bedingungen polymerisieren sich bei 0,25 n-Salzsäure nur etwa 70% des Indols, während 1 n-Salzsäure das Indol quantitativ in Polymere verwandelt. Man muß daraus schließen, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit mit zunehmender Konzentration der Säure wächst. Wird die Säurekonzentration über 1 n hinaus erhöht, so bleibt die Menge der polymeren Indole (Kurve I) annähernd konstant, während die Triindolausbeute zugunsten der Diindolbildung abnimmt.

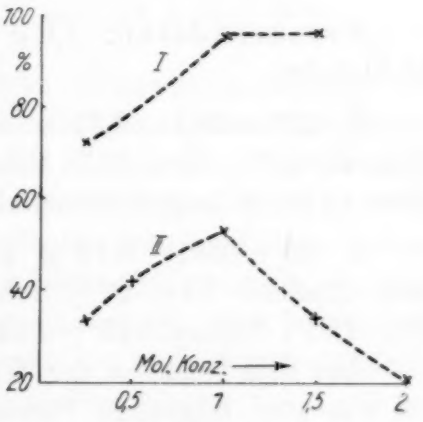


Fig. 5

Bei den vorhergehenden Versuchen (1—4) wurden die Hydrochloride abfiltriert. Diesmal machte man das gesamte

Reaktionsgemisch unter guter Kühlung ammoniakalisch und setzte darauf so viel Natriumcarbonat zu, daß bei der anschließenden Wasserdampfdestillation keine saure Reaktion auftreten konnte. Die Wasserdampfdestillation hatte den Zweck, etwa unverändertes Indol zu entfernen. Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode war die Gewißheit, daß sowohl Di- als auch Triindol mit Wasserdämpfen praktisch nicht flüchtig sind. In einem besonderen Versuch wurde ein Gemisch von Di- und Triindol bei Gegenwart von Soda 1 Stunde der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es gingen nur minimale Mengen über, die praktisch gar nicht ins Gewicht fallen. Bemerkenswert ist, daß sich im Destillat immer Spuren von Indol nachweisen lassen (rote Färbung mit salpetriger Säure). Wir nehmen deshalb an, daß die Polymeren an sich mit Wasserdämpfen nicht flüchtig sind, sondern allmählich eine geringfügige Spaltung zu Indol erleiden. Die Aufarbeitung der Polymerisationsprodukte erfolgte in der beschriebenen Weise.

Versuchsdaten: 1,5 g Indol, 150 ccm Säure, + 20°, 48 Stunden.

5. **0,25 n-HCl**: 0,35 g zurückgewonnenes Indol; 1,08 g Dest.-Rückst., Erw. 63°, Schmp. 120°; 0,73 g rohes Triindol Erw. 145°, Schmp. 156°; umkryst.: 0,49 g, Schmp. 167°.

6. **0,5 n-HCl**: 0,19 g zurückgewonnenes Indol; 1,18 g Dest.-Rückst., Erw. 91°, Schmp. 115°; 0,94 g rohes Triindol Erw. 133°, Schmp. 145°; umkryst.: 0,64 g, Schmp. 166°.

Aus dem Destillat der Wasserdampfdestillation schied sich bei den zwei folgenden Versuchen kein Indol ab.

7. **1 n-HCl**: 1,43 g Dest.-Rückst., Erw. 105°, Schmp. 130°; 0,94 g rohes Triindol Erw. 144°, Schmp. 150°; umkryst.: 0,79 g, Schmp. 167°.

8. **1,5 n-HCl**: 1,44 g Dest.-Rückst., Erw. 103°, Schmp. 119°; 0,67 g rohes Triindol, Erw. 145°, Schmp. 145°; umkryst.: 0,52 g, Schmp. 167°.

9. **2 n-HCl**: 0,1 g zurückgewonnenes Indol; 1,35 g Dest.-Rückst., Erw. 80°, Schmp. 100°; 0,50 g rohes Triindol, Erw. 153°, Schmp. 155°; umkryst.: 0,31 g, Schmp. 167°.

10. **4 n-HCl**: 0,38 g zurückgewonnenes Indol; 1,01 g Dest.-

Rückst., Erw. 61°, Schmp. 105°. Beim Extrahieren mit Ligroin ging alles bis auf 0,04 g eines braunen Harzes in Lösung. 0,82 g Diindol, Schmp. 104—106°.

Bei einer mit der vorstehenden parallel laufenden Versuchsreihe wurden die Hydrochloride abfiltriert, der HCl-Abspaltung unterworfen und die Polymeren mit dem aus dem salzsauren Filtrat durch verdünnten Ammoniak gefällten Produkt gemeinsam verarbeitet. Eine Wasserdampfdestillation wurde nicht vorgenommen; die erhaltenen Polymerisationsprodukte waren deshalb noch zum Teil indolhaltig. Die Triindolausbeuten (Tab. IV) fielen hierbei um einige Prozente höher als bei den vorhergehenden Versuchen aus.

Tabelle IV

Mol.-Konz. HCl.	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0
% Triindol (umkryst.)	38	42	59	37	27
Versuch Nr.	11	12	13	14	15

Die Einwirkung der wäßrigen Chlorwasserstoffsäure auf Indol vollzieht sich nicht in einem homogenen Reaktionsgemisch. Das Indol löst sich in der Salzsäure nur in geringem Umfang. Es bildet zunächst den Bodenkörper, wozu sich die aus der Lösung ausfallenden Hydrochloride gesellen. Infolge der Inhomogenität ist die exakte Reproduzierbarkeit der Versuche nicht möglich. Der Verteilungsgrad des Indols übt einen gewissen Einfluß aus; ferner ist es selbstverständlich, daß die Resultate nicht gleich ausfallen können, wenn einmal in der Ruhe, das andere Mal unter dauerndem Schütteln ausgeführt wird. Durch Schütteln wird der Polymerisationsprozeß beschleunigt. So polymerisieren sich bei Anwendung von 0,25 n-Salzsäure innerhalb 24 Stunden nur etwa 70% des Indols, wenn nicht geschüttelt wird; während bei stetiger Bewegung bereits nach 16 Stunden vollkommene Polymerisation erfolgt sein kann, bzw. noch früher je nach der Schüttelgeschwindigkeit. In Tab. V sind die Resultate einer Versuchsreihe wiedergegeben, die unter ständigem Schütteln bei + 20° und einer Einwirkungsdauer von 48 Stunden ausgeführt wurde.

Tabelle V

Mol.-Konz. HCl	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	3,5	4,0
% rohes Triindol . . .	87	98	90	87	89	30	9	0
% reines Triindol . . .	82	98	83	80,5	77	14	3,2	0
% Diindol	3,3	0	8	8	7,4	1,3	13	63
Versuch Nr.	16	17	18	19	20	21	22	23

Vergleichen wir die Ergebnisse mit den aus der Fig. 5 (S. 159) hervorgehenden, so fallen, von den höheren Triindolausbeuten abgesehen, die relativ geringen Unterschiede auf, welche in der Wirkung der Säuren im Konzentrationsbereich von 0,25 n bis 2 n bestehen. Die dauernde Bewegung des Reaktionsgemisches wirkt sich nivellierend aus. Die gebildete Triindolmenge besitzt bei 0,5 n ihr Maximum und bleibt im Bereich von 1 n bis 2 n konstant. Mit Säuren von 3 bis 3,5 n gehen die Ausbeuten an Triindol stark zurück, ohne daß sich die Menge des Diindols entsprechend vermehrt. Der Grund hierfür ist in dem Umstand zu erblicken, daß sich das abgeschiedene Diindol im Laufe der zweiten Reaktionsphase unter Einwirkung der relativ konz. Säure größtenteils in harzartige, ziemlich luftempfindliche Stoffe umwandelt. Dies geht aus Versuchen mit kürzerer Reaktionsdauer hervor; es ließen sich hierbei wesentlich höhere Diindolmengen isolieren (vgl. Versuch Nr. 50). Bei 4 n-HCl tritt die Harzbildung wieder in den Hintergrund; das erhaltene Polymerisationsprodukt bestand in der Hauptsache aus Diindol.

Die Angaben der Tab. V besitzen keine absolute Bedeutung. Die Werte ändern sich je nach der gewählten Schüttelgeschwindigkeit und der Korngröße des angewandten Indols. Das Prinzip, wie es aus der Tabelle hervorgeht, bleibt jedoch stets gewahrt.

Ausführung der Versuche: Die Säure wurde, um jeglichen Luftsauerstoff auszuschließen, im Kohlendioxydstrom ausgekocht und darin erkalten gelassen.[1]) Die Reaktion wurde in braunen, mit Kohlendioxyd gefüllten Glasstöpselflaschen vollzogen. Zunächst schüttelten wir 5 Minuten kräftig mit

[1]) Die Gegenwart von Luft führt stets zur geringen Bildung von braunen Harzen, was bei der hier beschriebenen Arbeitsweise vermieden wird.

der Hand und spannten die Flaschen in horizontaler Lage in die Laschen einer Schüttelmaschine, welche in den Thermostaten eingebaut war. Die Temperatur betrug + 20°. Nach 48 Stunden wurden die Hydrochloride abgenutscht und bis auf die Versuche mit 3, 3,5 und 4 n-HCl direkt, mit Natronlauge und Ammoniak in der Wärme zersetzt. Das saure Filtrat wurde, bzw. unter Kühlung, ammoniakalisch gemacht, wodurch das in Lösung als Hydrochlorid befindliche Di- bzw. Triindol[1]) ausfällt, das wir zusammen mit dem übrigen Polymerisationsprodukt verarbeiteten.

16. **0,25 n-HCl**: 1,41 g Polym.-Prod,, Erw. 154°, Schmelzpunkt 157—163°; 0,06 g Diindol, Schmp. 93° unscharf; 1,31 g rohes Triindol, Schmp. 168°; umkryst.: 1,23 g, Schmp. 169°.

17. **0,5 n-HCl**: 1,48 g Polym.-Prod., Erw. 165°, Schmelzpunkt 167°. Dieser Versuch lieferte demnach direkt fast reines Triindol.

18. **1 n-HCl**: 1,46 g Polym.-Prod., Erw. 143°, Schmp. 148 bis 158°; 0,12 g Diindol, Schmp. 100°; 1,35 g rohes Triindol, Schmp. 161—164°; umkryst.: 1,24 g, Schmp. 169°.

Bei den folgenden Versuchen waren die Hydrochloride stets schwach rosa gefärbt, ebenso hatten die Filtrate einen gelblichen Farbton. Vielleicht hängt dies mit der bei höheren Säurekonzentrationen in steigendem Maße auftretenden Harzbildung zusammen.

19. **1,5 n-HCl**: 1,44 g Polym.-Prod., Erw. 151°, Schmelzpunkt 154°; 0,12 g Diindol, Schmp. 98°; 1,30 g rohes Triindol, Schmp. 158°; umkryst.: 1,21 g, Schmp. 169°.

20. **2 n-HCl**: 1,48 g Polym.-Prod., Erw. 144°, Schmp. 154°; 0,11 g Diindol, Schmp. 103—105°; 1,34 g rohes Triindol, Erw. 156°, Schmp. 161°; umkryst.: 1,16 g, Schm. 167°.

Versuche mit 3 und 3,5 n-HCl lieferten, sofern die HCl-Abspaltung mit wäßrigem Ammoniak und Natronlauge in der Wärme vorgenommen wurde, nur fadenziehende Harze, aus denen bestenfalls etwas Triindol gewonnen werden konnte. Bessere Ergebnisse werden bei folgender Arbeitsweise erzielt:

[1]) Infolge seiner Schwerlöslichkeit enthalten die Lösungen nur Spuren des Triindol-hydrohalogenides.

Die Hydrochloride werden mit sehr wenig kaltem Wasser gewaschen, auf Ton abgepreßt und nach zweistündigem Trocknen im Vakuumexsiccator über Ätzkali mit absolutem Äther behandelt, wobei geringe Mengen Harze in Lösung gehen. Nach Entfernung des Äthers und abermaligem Trocknen im Vakuum trägt man das Hydrochlorid in ein Gemisch von 10 ccm Alkohol und 2 ccm konz. Kalilauge ein und schüttelt in einem Erlenmeyerkolben etwa 10 Minuten lang. Die Alkalispaltung verläuft quantitativ. Hierbei färbt sich die alkoholische Lösung oft grünlich; die Ursache konnte noch nicht geklärt werden. Das Reaktionsgemisch läßt man in etwa 400 ccm Wasser fließen, wodurch die Polymerisationsprodukte ausfallen. Allerdings bleiben stets geringe Mengen in Lösung, so daß die Ausbeute an Polymerisationsprodukt nie so hoch ausfällt, wie bei der HCl-Abspaltung mit Ammoniak und Natronlauge. Es hat sich gezeigt, daß man durch Sättigen mit Kohlendioxyd ein rascheres Absitzen der Suspension erzielen kann. Außerdem wird hierdurch das Reaktionsprodukt vor der Einwirkung der Luft geschützt.

21. **3 n-HCl**: Das mit Wasser ausgefällte Polymerisationsprodukt war zunächst weich, verwandelte sich aber innerhalb 12 Stunden in eine bröckelige Masse, 1,29 g, Erw. 56°, Schmelzpunkt 80—82°. Beim Behandeln mit warmem Ligroin schmolz sie zu einem zähen Sirup, der nach sehr häufigem Ausziehen mit Ligroin in ein auch bei Wasserbadtemperatur festes, pulverisierbares Produkt überging. Aus den Ligroinauszügen schieden sich hauptsächlich Harze und nur 0,02 g Diindol ab. Die Menge des Rückstandes betrug 0,47 g, Erw. 138°, Schmelzpunkt 141°. Wie der niedrige, unscharfe Schmelzpunkt zeigt, bestand er keineswegs aus auch nur annähernd reinem Triindol. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol ließen sich nur 0,22 g Triindol vom Schmp. 167° gewinnen. Der Hauptteil des Polymerisationsproduktes bestand demnach nicht aus Di- und Triindol, sondern aus Harzen, deren chemische Natur noch festgestellt werden muß.

22. **3,5 n-HCl**: Die Aufarbeitung erfolgte wie beim vorhergehenden Versuch. In noch stärkerem Maße war hier die Harzbildung vorherrschend. 1,42 g Polym.-Prod., Erw. 88°, Schmp. 103°; 0,19 g Diindol, Erw. 91°, Schmp. 96°; 0,56 g

Extraktionsrückstand, Erw. 124°, Schmp. 156°; aus Benzol umkryst.: 0,20 g, Erw. 80°, Schmp. 112°; mit Ligroin extrahiert: 0,13 g Rückstand, Erw. 112°, Schmp. 145°; aus Benzol umkryst.: 0,05 g Triindol, Erw. 161°, Schmp. 165°. Aus dem letzten Ligroinauszug schied sich kein Diindol ab.

23. **4n-HCl**: Das Hydrochlorid war stärker rötlich gefärbt als bei den vorhergehenden Versuchen; HCl-Abspaltung mit alkoholischer Kalilauge; 1,38 g Polym.-Prod., Erw. 60°, Schmp. 98°; 0,95 g Diindol, Erw. 95°, Schmp. 100°; aus dem Extraktionsrückstand (0,1 g, Erw. 117°, Schmp. 135°) ließ sich kein Triindol gewinnen.[1])

B. Versuche mit Bromwasserstoffsäure

I. Unter Schütteln: Die mit Bromwasserstoffsäure unter dauerndem Schütteln nach 48 Stunden bei +20° gewonnenen Resultate gehen aus Tab. VI her.

Tabelle VI

Mol.-Konz. HBr	0,25	0,5	1,0
% Triindol . . .	63	47	0
% Diindol . . .	0	25	88
Versuch Nr. . .	24	25	26

Ein Vergleich mit der für Chlorwasserstoff geltenden Tab. V zeigt, daß nur bei der niedrigsten Konzentration (0,25 n) annähernd gleichartige Ergebnisse resultieren. Bei der Bromwasserstoffsäure entspricht der Bereich von 0,25 bis 1 n ungefähr dem von 2 n bis 4 n bei der Salzsäure.

Würde für den Polymerisationsprozeß die Natur des Anions gar keine Rolle spielen, so müßten Chlor- und Bromwasserstoffsäuren gleicher Mol.-Konzentration zu denselben Ergebnissen führen.

Ausführung der Versuche: 1,5 g Indol, 150 ccm Säure, +20°, 48 Stunden.

Da die HCl-Abspaltung mit Ammoniak und Natronlauge nur selten direkt zu bromfreien Produkten führte, so daß Nachbehandlung mit dem Alkaligemisch notwendig war, wurde mit alkoholischer Kalilauge zersetzt und in der bereits im vorher-

[1]) Bei einem Parallelversuch wurden 1,16 g Diindol (Erw. 95°, Schmp. 100°) erhalten.

gehenden Abschnitt beschriebenen Weise verfahren. Die Harzbildung war bei den Versuchen mit Bromwasserstoffsäure stärker als bei denen mit Salzsäure ausgeprägt.

24. **0,25 n-HBr**: 1,41 g Polym.-Prod., Erw. 120°, Schmelzpunkt 142°. Aus dem Ligroinauszug: lediglich Harze, kein Diindol. 1,14 g rohes Triindol, Erw. 145°, Schmp. 160°; umkryst.: 0,89 g, Schmp. 167°.

25. **0,5 n-HBr**: 1,36 g Polym.-Prod., Erw. 126°, Schmp. 141°; 0,38 g Diindol, Erw. 103°, Schmp. 105°; 0,81 g rohes Triindol, Erw. 165°, Schmp. 167°; umkryst.: 0,79 g, Schmp. 169°.

26. **1 n-HBr**: 1,32 g Polym.-Prod., Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit Diindol 107°. Triindolbildung war nicht nachzuweisen. Danach lieferte dieser Versuch direkt fast reines Diindol.

II. Versuche in der Ruhe: Aus Tab. VII sind die Ergebnisse einer bei +20° und einer Reaktionsdauer von 48 Stunden ausgeführten Versuchsreihe zu ersehen. Sie sind den Resultaten einer analogen, jedoch unter dauerndem Schütteln erhaltenen Versuchsreihe gegenübergestellt.

Tabelle VII

Mol.-Konz.			0,25	0,5	1,0	1,5	1,75	2,0
Bromwasserstoffsäure	% Triindol	in der Ruhe . .	50	51	55	33	20	5
		unter Schütteln .	63	47	0	—	—	—
Chlorwasserstoffsäure	% Triindol	in der Ruhe . .	38	42	59	37	—	27
		unter Schütteln .	82	98	83	80	—	77

Zum Vergleich sind die Ergebnisse zweier entsprechenden Versuchsreihen mit Salzsäure daruntergesetzt. Hält man zunächst die in der Ruhe erhaltenen Resultate gegeneinander, so sieht man, daß sowohl bei Bromwasserstoff- als auch bei Chlorwasserstoffsäure das Maximum der Triindolausbeute bei 1 n liegt. In dem Konzentrationsbereich von 0,25 bis 1,5 n sind die entstandenen Triindolmengen ebenfalls annähernd gleich. Bei höheren Konzentrationen liegen die mit Bromwasserstoffsäure erzielbaren Triindolausbeuten wesentlich tiefer als bei Salzsäure.

Aus Tab. VII erkennt man ferner, daß bei der Bromwasserstoffsäure der Polymerisationsverlauf durch dauerndes Schütteln in anderer Weise als bei der Salzsäure beeinflußt

wird. Während bei dieser die Triindolausbeuten durchweg wesentlich steigen, wird bei der Bromwasserstoffsäure nur mit 0,25 n der gleiche Effekt, im übrigen das Gegenteil erzielt.

Bei der Einwirkung von 5,3 n-Bromwasserstoffsäure wurde bei +20° nach 24 Stunden reines Diindol-hydrobromid erhalten:

27. 1 g Indol, 100 ccm 5,3 n-HBr: 1,19 g Hydrobromid (mit Äther gewaschen).

0,2022 g Subst.: 0,0697 g Ag.

$(C_8H_7N)_2.HBr$ Ber. Br 25,37 Gef. Br 25,54

0,5 g Hydrobromid mit verdünntem Ammoniak zersetzt: 0,4 g Diindol (80% d. Th.), Schmp. 100°; aus Ligroin umkryst.: Schmp. 107°.

C. Versuche mit Fluorwasserstoffsäure

Wir haben gesehen, daß beim Übergang von Chlor- zu Bromwasserstoffsäure wesentlich geringere Konzentrationen angewandt werden müssen, um nennenswerte Triindolausbeuten zu erzielen. Man konnte deshalb erwarten, daß Fluorwasserstoffsäure in umgekehrtem Sinne wirken würde, d. h. daß die Triindolbildung bereits bei höherer Konzentration als bei Salzsäure erfolgen würde. Allerdings darf man Fluorwasserstoffsäure nicht auf die gleiche Stufe mit Chlorwasserstoffsäure stellen, wie man dies für Bromwasserstoffsäure in bezug auf die Säurestärke tun kann, da Fluorwasserstoffsäure eine sehr schwache Säure ist. Aus diesem Grunde wird die Reaktion von Fluorwasserstoffsäure mit Indol Besonderheiten aufweisen, falls die Stärke der Säure oder, anders ausgedrückt, die Wasserstoffionenkonzentration den Polymerisationsprozeß maßgebend beeinflußt.

Wir ließen 4 n-Fluorwassersoffsäure auf Indol einwirken und erhielten nach 45 Stunden ein Hydrofluorid, dessen Fluorgehalt annähernd auf Triindol-hydrofluorid $(C_8H_7N)_3.HF$ stimmte. Dementsprechend konnte daraus nur Triindol isoliert werden. Das gleiche Ergebnis wurde mit 8 n-Fluorwasserstoffsäure erhalten.

Somit hat sich unsere Erwartung insofern bestätigt, als

Konzentrationen, die bei Chlorwasserstoffsäure hauptsächlich zur Bildung von Diindol führen, bei Fluorwasserstoffsäure nur Triindol liefern. Es war nun zu prüfen, ob durch Erhöhung der Konzentration der Fluorwasserstoffsäure ein Gebiet erreicht wird, in welchem die Bildung des Diindols als vorherrschende Reaktion stattfindet.

Konz. Fluorwasserstoffsäure (45 prozent.) verwandelt Indol innerhalb 5 Minuten in ein farbloses Öl, wenn das Reaktionsgemisch umgerührt wird. Die Polymerisation des Indols ist bereits nach dieser kurzen Zeit beendet. Aus dem Polymerisationsprodukt ließen sich neben anderen, nicht weiter untersuchten, harzartigen Substanzen 36 % Triindol und 5 % Diindol gewinnen. Dieser Versuch zeigt, daß die Bildung von Diindol mittels Fluorwasserstoffsäure sehr wohl erfolgen kann, wenn auch in bedeutend geringerem Maße als bei den anderen Halogenwasserstoffsäuren. Auch bei 10 Min. langer Einwirkung von 9 n wäßrig-alkoholischer Fluorwasserstoffsäure wurde ein Reaktionsprodukt erhalten, aus dem 25 % Diindol isoliert werden konnten. Ob es überhaupt möglich ist, Indol mittels Fluorwasserstoffsäure restlos in Diindol überzuführen, erscheint nach diesen Versuchen zweifelhaft. Wie wir aber später sehen werden, gelingt dies zum großen Teil durch Erniedrigung der Reaktionstemperatur.

28. **4,2 n-H_2F_2**: 2 g Indol wurden in einer Platinschale mit 200 ccm 4,2 n-H_2F_2 versetzt, mit einem Platinspatel umgerührt und bei Raumtemperatur bedeckt stehen gelassen. Nach kurzer Zeit setzte sich am Boden der Schale eine zähe, farblose Masse ab und nach etwa 24 Stunden trübte sich beim Umrühren die klare Flüssigkeit, worauf sich ein weißer, flockiger Niederschlag abschied. Nach im ganzen 45 Stunden wurde das Reaktionsprodukt durch einen Platin-Neubauertiegel abfiltriert. Die teilweise halbfeste Masse wurde beim Reiben fest. Auf Ton abgepreßt und im Vakuumexsiccator über Ätzkali getrocknet, wurde die Substanz zur Entfernung von Indol mit Tetrachlorkohlenstoff behandelt. Ausbeute 1,65 g (78 % d. Th.), schwer löslich in kaltem Alkohol.

0,6492, 0,2313 g Subst.: 0,0736, 0,0266 g CaF_2.

$(C_8H_7N)_3.HF$ Ber. F 5,11 Gef. F 5,52, 5,60

0,5 g des Hydrofluorides wurden in einer Platinschale mit Kalilauge und Ammoniak in der Wärme zersetzt. 0,43 g Polym.-Prod. (91 % d. Th.), Schmp. 155°. Diindol ließ sich daraus nicht isolieren. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit Triindol 167°.

Das Hydrofluorid läßt sich, allerdings mit schlechter Ausbeute, aus Alkohol umkrystallisieren. Aus 0,9 g wurden 0,55 g farblose Nadeln erhalten, welche Krystallalkohol enthielten (qualitativ nachgewiesen), was mit den Beobachtungen beim Erhitzen im Einklang steht. Die Substanz erweicht bei etwa 115° und schmilzt bei etwa 125° mit hellroter Farbe durch; bei weiterer Temperatursteigerung erstarrt die Schmelze mit gelblicher Farbe, um bei 145—150° wieder mit hellroter Farbe zu schmelzen. Die Zersetzung mittels Alkalis lieferte direkt reines Triindol.

29. **8,7 n-H_2F_2**: 1 g Indol wurden in einer Platinschale mit 100 ccm 8,7 n-H_2F_2 versetzt. Es wurden dieselben Reaktionserscheinungen wie beim vorhergehenden Versuch beobachtet. Nach 35 Stunden wurde 1 g Hydrofluorid (95 % der Theorie) erhalten.

0,5 g, 0,4 g Triindol, Schmp. 164°. Diindol konnte nicht nachgewiesen werden.

30. **45 prozent. H_2F_2**: 3 g Indol wurden bei +20° mit 17 g 45 prozent. H_2F_2 verrührt. Das Indol zerfloß zu einem farblosen Öl, während sich die Flüssigkeit milchig trübte. Nach 6 Minuten wurde diese unter guter Kühlung in wäßrigen Ammoniak abgegossen, wobei 0,25 g eines weißen Niederschlages ausfielen, der nicht weiter untersucht wurde. Die zurückbleibende zähflüssige Masse wurde mit verdünntem Ammoniak und zur Kühlung mit etwas Eis versetzt. Bei dauerndem Durchkneten verwandelte sie sich allmählich in ein weißes bröckeliges Produkt (2,94 g), nicht völlig löslich in Benzol, enthielt also noch unzersetztes Hydrofluorid. 1,94 g der Substanz wurden deshalb erneut mit wäßrigem Ammoniak bei Wasserbadtemperatur behandelt und zur Entfernung unveränderten Indols der Wasserdampfdestillation unterworfen. Der Destillationsrückstand betrug 1,57 g, Erw. 132°, Schmp. 138°. Nach fünfmaliger Behandlung mit je 15 ccm heißem Ligroin resul-

tierte ein Rückstand von 1,32 g, Erw. 135°, Schmp. 145°. Er wurde in möglichst wenig heißem Benzol gelöst. Aus dieser Lösung krystallisierten 0,57 g Triindol vom Schmp. 168° aus. Die Mutterlauge enthielt in der Hauptsache harzartiges Produkt, das sich mit Ligroin ausfällen ließ und ein gelbes Pikrat gab.

Aus dem Ligroinauszug schieden sich 0,23 g Diindol vom Schmp. 102° ab. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig Xylol, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit Diindol 111°.

In der ersten Mitteilung wurde als Maximalschmelzpunkt des wiederholt aus Ligroin umkrystallisierten Diindols 118° angegeben. Wir erhielten auch später nie höhere Schmelzpunkte, wenn Ligroin zum Umkrystallisieren verwendet wurde. Aus Benzol umkrystallisiert, stellten wir jedoch als höchsten Schmp. 111° fest. Minimale Verunreinigungen scheinen den Schmelzpunkt beträchtlich herabzudrücken.

II. Einfluß der Reaktionsdauer

Die hier aufgeführten Versuche wurden alle in Kohlendioxydatmosphäre unter dauerndem Schütteln bei + 20° ausgeführt, wie dies auf S. 162 beschrieben ist. Angewandt wurden stets 1,5 g Indol und 150 ccm Säure. Die HCl-Abspaltung erfolgte mit dem Gemisch von verdünntem Ammoniak und Natronlauge.

A. 0,25 n-Chlorwasserstoffsäure

Erste Versuchsreihe: Geringe Schüttelgeschwindigkeit.

31. **2 Stdn.**: Der noch indolhaltige Bodenkörper wurde abgenutscht, zweimal mit je 2 ccm Wasser gewaschen, auf Ton abgepreßt und 3 Stunden im Vakuumexsiccator über Ätzkali getrocknet (Produkt A). Das salzsaure Filtrat wurde mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel (Produkt B).

Produkt A wog 0,83 g; mit absolutem Äther behandelt resultierten 0,4 g Hydrochlorid.

0,3 g Polym.-Prod., Erw. 163°, Schmp. 164°; nach der Wasserdampfdestillation: 0,29 g, Schmp. 167°. Der Bodenkörper enthielt demnach außer Indol nur Triindol.

Produkt B wog 0,44 g; nach der Wasserdampfdestillation: 0,33 g, Erw. 51°, Schmp. 59°. Aus dem Ligroinauszug: außer harzigen Stoffen 0,12 g unreines Diindol, Schmp. 97°.

Die Aufarbeitung der folgenden Versuche geschah in der auf S. 163 beschriebenen Weise (vgl. Versuche Nr. 16—20). Die Polymerisationsprodukte wurden noch einer Wasserdampfdestillation unterworfen.

32. **7 Stdn.**: 1,32 g Polym.-Prod.; nach der Wasserdampfdestillation 1,13 g, Erw. 123°, Schmp. 132°; 0,16 g Diindol, Schmp. 90°; 0,65 g rohes Triindol, Erw. 167°, Schmp. 168°; umkryst.: 0,55 g, Schmp. 168,5°.

33. **16 Stdn.**: 1,43 g Polym.-Prod., Erw. 82°, Schmp. 108°; nach der Wasserdampfdestillation 1,38 g; 0,38 g Diindol, Schmp. 104°; 0,87 g rohes Triindol, Erw. 162°, Schmp. 163°; umkryst.: 0,72 g, Schmp. 168°.

Bei den vier folgenden Versuchen wurden stets 1,41 g Polymerisationsprodukte erhalten. Bei der Wasserdampfdestillation ging in keinem Fall Indol über.

34. **24 Stdn**: Polym.-Prod., Erw. 128°, Schmp. 134°; 0,30 g Diindol, Erw. 100°, Schmp. 104°; 0,92 g rohes Triindol, Erw. 159°, Schmp. 160°; umkryst.: 0,84 g, Schmp. 168°.

35. **48 Stdn.**: Polym.-Prod., Erw. 140°, Schmp. 145°; 0,14 g Diindol, Erw. 97°, Schmp. 108°; 1,08 g rohes Triindol, Erw. 166°, Schmp. 167°; umkryst.: 1,0 g, Schmp. 168°.

36. **72 Stdn.**: Polym.-Prod., Erw. 145°, Schmp. 150°; 0,08 g Diindol, Schmp. 104°; 1,2 g rohes Triindol, Erw. 165°, Schmelzpunkt 166°; umkryst.: 1,11 g, Schmp. 168°.

37. **96 Stdn.**: Polym.-Prod., Erw. 155°, Schmp. 160°; 0,04 g Diindol, Erw. 100°, Schmp. 102°; 1,24 g rohes Triindol, Schmelzpunkt 166°; umkryst.: 1,19 g, Schmp. 168°.

Die beiden folgenden Versuche lieferten etwas höhere Ausbeuten an Polymerisationsprodukt; Diindol konnte nicht isoliert werden.

38. **144 Stdn.**: 1,48 g Polym.-Prod., Erw. 161°, Schmelzpunkt 162°; 1,37 g rohes Triindol, Schmp. 166°; umkryst.: 1,31 g, Schmp. 168°.

39. **192 Stdn.**: 1,45 g Polym.-Prod., Erw. 165°, Schmelzpunkt 167°; 1,41 g rohes Triindol, Schmp. 167,5°; umkryst.:

1,34 g, Schmp. 168°. Dieser Versuch lieferte also direkt fast reines Triindol.

Alle Polymerisationsprodukte, aus denen sich Diindol gewinnen ließ, enthielten geringe Mengen harziger Bestandteile, die teilweise in die Ligroinauszüge hineingingen. Daraus erklärt es sich, daß die Summe aus der Menge des Diindols und des rohen Triindols nie gleich der Menge des Gesamtpolymerisationsproduktes ist. Ein Vergleich der Schmelzpunkte der Polymerisationsprodukte zeigt deutlich, daß erstere einen guten Anhaltspunkt für das Verhältnis von Triindol zu Diindol geben.

Zweite Versuchsreihe: Größere Schüttelgeschwindigkeit.

40. **6½ Stdn.**: 1,31 g Polym.-Prod., Erw. 125°, Schmelzpunkt 135°; 0,3 g Diindol, Schmp. 102°; 0,7 g rohes Triindol, Erw. 156°, Schmp. 159°; umkryst.: 0,56 g, Schmp. 167°.

41. **10 Stdn.**: 1,38 g Polym.-Prod., Erw. 130°, Schmp. 139°; 0,35 g Diindol, Schmp. 100—103°; 0,96 g rohes Triindol, Erw. 162°, Schmp. 163°; umkryst.: 0,81 g, Schmp. 168°.

42. **24 Stdn.**: 1,41 g Polym.-Prod., Erw. 130°, Schmp. 142°; 0,26 g Diindol, Erw. 100°, Schmp. 101°; 1,11 g rohes Triindol, Erw. 162°, Schmp. 164°; umkryst.: 1,02 g, Schmp. 169°.

43. **48 Stdn.**: 1,41 g Polym.-Prod., Erw. 154°, Schmp. 163°; 0,06 g Diindol, Erw. 89°, Schmp. 93°; 1,31 g rohes Triindol, Erw. 166°, Schmp. 168°; umkryst.: 1,23 g, Schmp. 169°.

B. 1,5n-Chlorwasserstoffsäure

44. **2 Stdn.**: Der Bodenkörper (1,42 g) wurde mit Äther gewaschen und das indolfreie Hydrochlorid (1,27 g) der HCl-Abspaltung unterworfen. Aus dem alkalisch gemachten Filtrat schieden sich 0,19 g Polym.-Prod. ab, das mit dem übrigen (1,10 g) gemeinsam verarbeitet wurde: 1,29 g Polym.-Prod.; 0,26 g Diindol, Schmp. 102°; 0,58 g rohes Triindol, Erw. 158°, Schmp. 162°; umkryst.: 0,48 g, Schmp. 167°.

45. **5 Stdn.**: 1,33 g Polym.-Prod., Erw. 80°, Schmp. 141°, 0,25 g Diindol, Erw. 103°, Schmp. 107°; 0,99 g rohes Triindol, Erw. 154°, Schmp. 158°; umkryst.: 0,76 g, Schmp. 168°. Aus dem Ligroinauszug schieden sich noch 0,09 g eines Harzes ab.

46. **15 Stdn.**: 1,47 g Polym.-Prod., Erw. 80°, Schmp. 142°; 0,3 g Diindol, Erw. 92°, Schmp. 98°; 1,12 g rohes Triindol, Erw. 160°, Schmp. 164°; umkryst.: 1,01 g, Schmp. 169°.

47. **18 Stdn.**: 1,47 g Polym.-Prod., Erw. 135°, Schmp. 148°; 0,25 g Diindol, Erw. 100°, Schmp. 106°; 1,16 g rohes Triindol, Erw. 159°, Schmp. 161°; umkryst.: 1,04 g, Schmp. 167°.

48. **48 Stdn.**: 1,44 g Polym.-Prod., Erw. 150°, Schmp. 154°; 0,12 g Diindol, Erw. 94°, Schmp. 98°; 1,30 g rohes Triindol, Erw. 151°, Schmp. 155°; umkryst.: 1,21 g, Schmp. 169°.

49. **96 Stdn.**: 1,47 g Polym.-Prod., Erw. 150°, Schmp. 155°; 0,10 g Diindol, Erw. 92°, Schmp. 100°; 1,34 g rohes Triindol, Erw. 165°, Schmp. 168°; umkryst.: 1,30 g, Schmp. 169°.

Im Vergleich zu den Versuchen mit 0,25 n-HCl war bei vorstehenden Versuchen die Harzbildung viel bedeutender. Je länger die Reaktionsdauer war, um so weniger Harze enthielten die Polymerisationsprodukte. Die Menge derselben war durchweg größer als bei den Versuchen mit 0,25 n-HCl. Sie betrug während der zweiten Reaktionsphase durchschnittlich 1,47 g. Darin kommt die geringere Löslichkeit der Hydrochloride in der konz. Säure zum Ausdruck.

Vergleicht man die sich während des Polymerisationsprozesses abscheidenden Diindolmengen, wie sie mit 0,25 n- und 1,5 n-HCl erhalten werden, so erkennt man, daß sie bei der konz. Säure geringer sind. Geht man zu 3 n-HCl über, so nehmen die Diindolausbeuten wieder zu. Nach 24 Stunden enthielt das Polymerisationsprodukt 37% Diindol, eine Ausbeute, die unter denselben Versuchsbedingungen weder mit 1,5 n- noch mit 0,25 n-HCl je erreicht wurde. Innerhalb weiterer 24 Stunden verschwindet das Diindol zum größten Teil (vgl. Tab. V, S. 162). Unter dem Einfluß der relativ konz. Salzsäure wandelt es sich nicht in Triindol, sondern in harzartige Stoffe um. Nimmt man 4 n-Chlorwasserstoffsäure, so ist unter analogen Versuchsbedingungen das Indol bereits nach einer Stunde polymerisiert. Während dieser Reaktionsphase bildet sich höchstens spurenweise Triindol, in der Hauptsache Diindol, neben harzartigen Stoffen. Die Ausbeute an Diindol nimmt mit der Zeit zunächst zu, um dann allmählich wieder abzunehmen. Sicher ist, daß sich das gebildete Diindol-

hydrochlorid unter der Einwirkung der Säure langsam verändert; eine Umwandlung in Triindol, wie dies mit verdünnteren Säuren geschieht, konnte nicht festgestellt werden.

C. 3 n-Chlorwasserstoffsäure

50. **24 Stdn.**: Das Hydrochlorid wurde mit Äther gewaschen und der HCl-Abspaltung mit alkoholischer Kalilauge unterworfen. Das resultierende Polymerisationsprodukt wurde zusammen mit dem Niederschlag des ammoniakalisch gemachten Filtrates verarbeitet. 1,24 g Polym.-Prod., Erw. 58°, Schmp. 70°; 0,56 g Diindol, Schmp. 106°; 0,42 g rohes Triindol, Erw. 119°, Schmp. 144°; umkryst.: 0,26 g, Schmp. 166°.

48 Stdn.: Versuchsdaten vgl. S. 164, Vers. Nr. 21.

D. 4 n-Chlorwasserstoffsäure

Ausführung der Versuche: Wie Vers. Nr. 23, S. 165.

51. **1 Stde.**: 1,29 g Polym.-Prod., Erw. 54°, Schmp. 70°; 0,82 g Diindol, Erw. 94°, Schmp. 100° (63%).

52. **7 Stdn.**: 1,33 g Polym.-Prod., Erw. 78°, Schmp. 91°; 1,2 g Diindol, Erw. 96°, Schmp. 102° (80%).

53. **15 Stdn.**: 1,31 g Polym.-Prod., Erw. 68°, Schmp. 89°; 0,93 g Diindol, Erw. 104°, Schmp. 107° (62%).

III. Einfluß der Temperatur

a) Versuche bei 0°

Mit 1,45 n-HCl und 1,57 n-HBr wurde nur Diindol erhalten, während entsprechende Parallelversuche bei + 20°, 46% bzw. 33% Triindol gaben (S. 158, Vers. Nr. 3 u. S. 166, Tab. VII). Die folgenden Versuche wurden in der Ruhe ausgeführt.

Die Aufarbeitung erfolgte auf die S. 155 beschriebene Weise.

54. **1,45 n-HCl**: 2 g Indol, 200 ccm 1,45 n-HCl, 40 Stunden. 2 g Hydrochlorid (86,5% d. Th.).

0,4100 g Subst.: 0,1626 g Ag.

$(C_8H_7N)_2.HCl$ Ber. Cl 13,10 Gef. Cl 13,04

1 g Hydrochlorid: 0,75 g Diindol (80% d. Th.), Schmelzpunkt 95—100°; aus Ligroin umkryst.: Schmp. 107°.

55. **1,47 n-HBr**: 1 g Indol, 100 ccm 1,47 n-HBr, 40 Stunden: 1,3 g Hydrobromid (95,6 % d. Th.).

0,2412 g Subst.: 0,0851 g Ag.

$(C_8H_7N)_2.HBr$ Ber. Br 25,37 Gef. Br 26,14

0,5 g Hydrobromid: 0,33 g Diindol (89 % d. Th.), Schmelzpunkt 103°; aus Ligroin umkryst.: Schmp. 107°.

b) Anstieg der Triindolausbeute mit der Temperatur

Der geradlinige Anstieg der Triindolausbeute mit der Temperatur ist aus Fig. 6 (I) zu ersehen. Sie gibt eine Versuchsreihe wieder, die mit 1,5 n-Chlorwasserstoffsäure und einer Reaktionsdauer von 24 Stunden in der Ruhe ausgeführt wurde.

Versuchsdaten:

56. 17°: 0,33 g Triindol, Schmp. 167°,
57. 20°: 0,45 „ „ „ 166°,
58. 25°: 0,61 „ „ „ 167°,
59. 30°: 0,81 „ „ „ 167°.

In Fig. 6 sind die Ergebnisse von zwei analogen Versuchen mit 1,5 n-Bromwasserstoffsäure eingetragen (II). Auch hier steigt die Triindolausbeute mit der Temperatur; sie bleibt allerdings in Einklang mit den bisher beschriebenen Versuchen hinter denen mit Chlorwasserstoffsäure erzielten zurück. Besonders groß ist der Unterschied der Ergebnisse, die bei +20° erhalten wurden. Die Salzsäure lieferte 30 % Triindol, wogegen bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure überhaupt kein Triindol entstand; bei der Extraktion mit Ligroin verblieb lediglich ein harzartiger Rückstand.

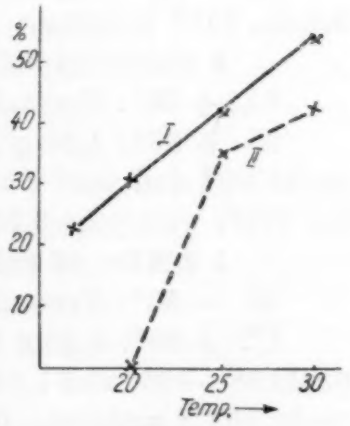


Fig. 6

Versuchsdaten:

60. + 25°: 0,52 g Triindol, Schmp. 167°,
61. + 30°: 0,64 „ „ „ 166°.

Die beschriebene Temperaturabhängigkeit ist auch bei anderen Säurekonzentrationen vorhanden, wie aus Tab. VIII hervorgeht.

Tabelle VIII

Säure	Chlorwasserstoffsäure				Bromwasserstoffsäure		
Mol.-Konz. . . .	0,25		3,0		1,0		
Reaktionsdauer .	16		24		48		1
Temp.	+20°	+30°	+20°	+30°	+20°	+30°	+30°
% Triindol	48	92	17	50	0	59	36
% Diindol	25	0	37	29	88	15	Spuren
Versuch Nr. . . .	62	63	64	65	66	67	72

Man ersieht aus diesen Beispielen sehr gut, in welcher Weise das Verhältnis „Triindol : Diindol“ von der Temperatur beeinflußt wird.

Die folgenden Versuche wurden unter dauerndem Schütteln ausgeführt. Die Zersetzung der Hydrohalogenide erfolgte mittels alkoholischer Kalilauge.

0,25 n-HCl; 16 Stdn.

62. + 20°: Versuchsdaten vgl. S. 171. Versuch Nr. 33.

63. + 30°: Es wurden direkt 1,38 g reines Triindol vom Schmp. 167° erhalten.

3 n-HCl: 24 Stdn.

64. + 20°: Versuchsdaten vgl. S. 174. Versuch Nr. 50.

65. + 30°: 1,44 g Polym.-Prod.: 0,44 g Diindol, Schmelzpunkt 97° und 0,87 g rohes Triindol, Erw. 145°, Schmp. 147 bis 152°; umkryst.: 0,76 g, Schmp. 167°.

1 n-HBr: 48 Stdn.

66. + 20°: Versuchsdaten vgl. S. 166. Versuch Nr. 26.

67. + 30°: 1,43 g Polym.-Prod.: 0,22 g Diindol, Schmelzpunkt 98—103° und 1,01 g rohes Triindol, Erw. 145°, Schmelzpunkt 152°; umkryst.: 0,88 g, Schmp. 167°.

c) Der zeitliche Verlauf der Polymerisation bei + 30°

Die Versuche wurden unter dauerndem Schütteln ausgeführt.

I. **0,25 n-HCl**: Fig. 7 zeigt die Ergebnisse.[1]) Wie daraus zu ersehen ist, werden niemals die hohen Diindolausbeuten

[1]) Kurve I: % Polym.-Prod., II: % rohes Triindol; III: % Diindol.

wie bei + 20° erreicht (vgl. Fig. 3, S. 151). Das aus dem Bodenkörper erhaltene Polymerisationsprodukt wurde stets mit dem des ammoniakalisch gemachten Filtrates gemeinsam verarbeitet. Die HCl-Abspaltung erfolgte mit wäßrigem Ammoniak und Natronlauge.

68. **2 Stdn.**: Das Polymerisationsprodukt war noch stark indolhaltig und wurde deshalb der Wasserdampfdestillation unterworfen. 0,87 g Polym.-Prod., Erw. 139°, Schmp. 160°; 0,04 g Diindol, Schmp. 98; 0,75 g reines Triindol, Schmp. 169°.

69. **4 Stdn.**: 1,30 g Polym.-Prod., Erw. 142°, Schmp. 154°; 0,23 g Diindol, Schmelzpunkt 104°; 1,0 g rohes Triindol, Erw. 165°, Schm. 168°; umkryst.: 0,82 g, Schmp. 169°.

70. **6 Stdn.**: 1,34 g Polym.-Prod., Erw. 135°, Schmp. 156°; 0,15 g Diindol, Schmelzpunkt 99°; 1,15 g rohes Triindol, Erw. 165°, Schmp. 168°; umkryst.: 1,08 g, Schmp. 169°.

71. **8 Stdn.**: 1,38 g Polym.-Prod., Erw. 153°, Schmp. 161°; 0,10 g Diindol, Schmelzpunkt 99°; 1,17 g rohes Triindol, Erw. 166°, Schmp. 1,68°; umkryst.: 1,02 g Schmp. 169°.

16 Stdn.: Versuchsdaten vgl. S. 176, Versuch Nr. 63.

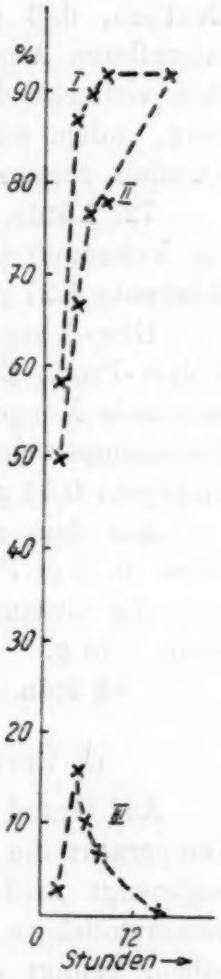


Fig. 7

II. **1 n-HBr**: Wie aus Tabelle VIII hervorgeht, entsteht bei der Einwirkung von 1 n-Bromwasserstoffsäure bei + 20° innerhalb 48 Stunden nur Diindol, während bei + 30° 59% Triindol erhalten werden.

Dieser Befund ist auch mit der Annahme verträglich, daß beim zweiten Versuch (bei + 30°) während der ersten Phase ebenfalls nur Diindol gebildet wird und das Triindol erst in der zweiten Phase durch Umwandlung des Diindols entsteht, ein Prozeß, der bei + 20° mit äußerst geringer Geschwindigkeit verlaufen müßte, da selbst nach 48 Stunden noch kein Triindol nachgewiesen werden kann. Daß aber auch hierbei die Triindolbildung bei + 30° in der ersten Phase, also während der Polymerisation des Indols erfolgt, beweist der

nach einer Stunde unterbrochene Versuch (Tab. VIII). Die Polymerisation des Indols war nach dieser Zeit noch nicht beendet und trotzdem ließen sich aus dem Reaktionsprodukt 36% Triindol isolieren. Diese Versuchsergebnisse zeigen besonders deutlich, daß sich Temperaturerhöhung nicht nur in einer schnelleren Abwicklung des Polymerisationsprozesses auswirkt, daß vielmehr die Polymerisation in andere Bahnen gelenkt wird, indem während der ersten Phase die Abscheidung des Diindols zugunsten des Triindols herabgesetzt wird.

72. **1 Stde.**: Das Hydrobromid wurde auf Ton abgepreßt, im Vakuumexsiccator getrocknet und mit Äther gewaschen; Ausbeute 1,27 g.

HBr-Abspaltung mit alkoholischer Kalilange: 0,97 g Polym.-Prod., Erw. 75°, Schmp. 136°; aus dem Ligroinauszug: minimale Menge Diindol in Form kleiner Wärzchen. 0,65 g Extraktionsrückstand, Erw. 137°, Schmp. 141°; aus wenig Benzol umkryst.: 0,54 g Triindol, Schmp. 165°.

Aus dem alkalisch gemachten Filtrat vom Hydrobromid fielen 0,16 g Polymerisationsprodukt (Erw. 75°, Schmp. 82°) aus; die Gesamtmenge des Polymerisationsproduktes betrug somit 1,13 g.

48 Stdn.: Versuchsdaten vgl. S. 176, Versuch Nr. 65.

d) Versuche mit Fluorwasserstoffsäure

Auf Grund der Erkenntnis, daß mit Herabsetzung der Temperatur die Abscheidung von Diindol (als Hydrohalogenid) begünstigt wird, wurde versucht, Indol auch mittels Fluorwasserstoffsäure in Diindol zu überführen. Wie wir gesehen haben, gelingt dies bei Raumtemperatur nur in sehr untergeordnetem Maße. Läßt man 45prozent. Fluorwasserstoffsäure bei −8° auf Indol einwirken, so lassen sich ebenfalls nur sehr geringe Mengen Diindol gewinnen. Erniedrigt man jedoch die Reaktionstemperatur auf −15°, so wird nach 45 Minuten langer Einwirkung ein Polymerisationsprodukt erhalten, das zu 78% aus Diindol besteht und nur etwa 20% Triindol enthält.

73. **−8°**: Dieser Versuch wurde wie Vers. Nr. 30, S. 169, jedoch bei −8° angesetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Bei dem Abgießen der über dem schwach orangegelben Öl

befindlichen Flüssigkeit in gekühlten verdünnten Ammoniak schieden sich nur Spuren eines weißen Niederschlages ab. Der zähflüssige Rückstand wurde mit wäßrigem Ammoniak bis zur vollkommenen Verfestigung zerrieben und nach Zusatz von etwas Natronlauge 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, um alles Hydrofluorid zu zersetzen. Das Reaktionsprodukt wog nach dem Trocknen 2,88 g, Erw. 83°, Schmp. 87°. 1,88 g wurden der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei nur Spuren Indols übergingen, wie die Prüfung des Destillates mittels der sehr empfindlichen Quecksilberchloridreaktion zeigte; es entstand nur eine schwache Trübung. Der Destillationsrückstand wurde mit Ligroin extrahiert, wobei nur sehr wenig in Lösung ging. Aus dem Ligroinauszug schieden sich nur minimale Mengen Diindol in der charakteristischen Form kleiner Wärzchen ab. Der Rückstand (1,82 g, Erw. 113°, Schmp. 126°) wurde in wenig heißem Benzol gelöst. Nach dem Erkalten krystallisierten 0,5 g Triindol vom Schmp. 165° aus. Die Mutterlauge enthielt hauptsächlich harzartige, mit Ligroin ausfällbare Produkte.

74. −15°: Analog dem vorhergehenden Versuch mit 2 g Indol und 25 ccm 45prozent. H_2F_2. Das Indol verwandelte sich in eine zähe Masse, die beim Durchkneten teilweise körnig wurde. Nach 40 Minuten wurde durch einen Neubauer-Platintiegel filtriert und das Reaktionsprodukt in ein Gemisch von 20 ccm Alkohol und 5 ccm Kalilauge (50prozent.) eingetragen und nach vollständigem Umsatz in etwa 600 ccm Wasser gegossen. Die Weiterverarbeitung geschah nach dem üblichen Verfahren. 1,74 g Polym.-Prod. (87% des angewandten Indols); 1,36 g Diindol, Erw. 91°, Schmp. 96°; 0,37 g rohes Triindol, Erw. 152°, Schmp. 161°; umkryst.: 0,23 g, Erw. 162°, Schmelzpunkt 165°.

IV. Einfluß des Säurevolumens

Tab. IX gibt einen Überblick über die Versuchsergebnisse.

Vergleicht man die Versuche 76 und 33, so erkennt man, daß mit Zunahme des Säurevolumens die Triindolausbeute in der gleichen Zeit bedeutend steigt, während die Ausbeute an Diindol bei diesem Versuchspaar auf den Wert Null sinkt. Wendet man 150 ccm 0,25 n-Salzsäure an, so besteht das Poly-

Tabelle IX

Säure	Chlorwasserstoffsäure						Bromwasserstoffsäure	
Temperatur . . .	+20°						+20°	
Reaktionsdauer . .	16			24			48	
Mol.-Konz. . . .	0,25			1,0			1,0	
Säurevolumen . .	400	150	50	400	150	50	400	150
% Diindol . . .	0	26	40	0,7	13	26	19	88
% Triindol . . .	90	58	9	93	78	73	53	0
Versuch Nr. . . .	76	33	75	78	18	77	81	26

merisationsprodukt unter den hier gewählten Bedingungen erst nach etwa 72 Stunden ausschließlich aus Triindol; dagegen ist dies mit 400 ccm Säure der gleichen Konzentration bereits nach 16 Stunden der Fall (Versuch 76). Ein analoges Ergebnis wurde auch mit 1 n-HCl erhalten (Versuch 75 und 18). Daß die Vermehrung des Säurevolumens nicht nur eine schnellere Abwicklung der Reaktion zur Folge hat, deuten bereits die mit je 50 ccm Säure durchgeführten Versuche 75 und 77 an. Es resultierten hierbei relativ hohe Diindolausbeuten, die bei Anwendung von 150 ccm Säure im Laufe des ganzen Polymerisationsvorganges niemals erhalten wurden. Noch deutlicher sprechen die mit Bromwasserstoffsäure ausgeführten Versuche 81 und 20. Mit 150 ccm Säure entstand überhaupt kein Triindol, während bei Verwendung von 400 ccm bedeutende Mengen davon erhalten wurden. Wir können aus diesen Befunden schließen, daß Vermehrung des Säurevolumens die gleiche Wirkung ausübt wie Temperaturerhöhung. Ein Versuch, auch mit 4 n-HCl durch Vermehrung des Säurevolumens eine Triindolbildung zu erreichen, schlug fehl. Außer Harzen konnten nur 45% Diindol isoliert werden. Ein mit 50 ccm Säure ausgeführter Versuch lieferte nach 24 Stunden 94% fast reinen Diindols, zeitigte also ein bedeutend besseres Ergebnis als die mit 150 ccm ausgeführten Versuche, so daß er als Darstellungsmethode für Diindol in Betracht kommt.

1. Versuche mit Salzsäure

Die Versuche wurden in der auf S. 162 beschriebenen Weise mit 1,5 g Indol bei +20° ausgeführt. Die Reaktionsdauer betrug 24 Stunden.

a) **0,25 n-HCl**:

75. **50 ccm Säure**: 1,45 g Polym.-Prod., Erw. 48°, Schmelzpunkt 75°; nach der Wasserdampfdestillation: 1,37 g, Erw. 51°, Schmp. 65°; 1,35 g: 0,59 g Diindol, Schmp. 96°, außerdem harzige Produkte. 0,27 g Extraktionsrückstand, Erw. 145°, Schmp. 154°; umkryst.: 0,14 g Triindol, Schmp. 164°.

76. **400 ccm Säure**: 1,35 g Polym.-Prod., Erw. 167°, Schmp. 168°. Demnach wurde direkt reines Triindol erhalten. Eine Bildung von Diindol konnte nicht nachgewiesen werden.

b) **1 n-HCl**:

77. **50 ccm Säure**: 1,49 g Polym.-Prod., Erw. 89°, Schmelzpunkt 141°; 0,38 g Diindol, Erw. 102°, Schmp. 103°; 1,08 g rohes Triindol, Erw. 158°, Schmp. 160°; umkryst.: 0,75 g, Schmp. 165°.

78. **400 ccm Säure**: 1,47 g Polym.-Prod., Erw. 163°, Schmp. 165°; 1,43 g mit Ligroin extrahiert: 0,01 g sehr unreines Diindol. 1,40 g Triindol, Schmp. 169°.

c) **4 n-HCl**: HCl-Abspaltung mit alkoholischer Kalilauge.

79. **50 ccm Säure**: 1,41 g Diindol, Erw. 105°, Schmp. 107°.

80. **400 ccm Säure**, 1 g Indol: 0,81 g Polym.-Prod., Erw. 72°, Schmp. 79°; 0,45 g Diindol, Erw. 97°, Schmp. 101°.

2. Versuche mit 1n-Bromwasserstoffsäure

Die Reaktionsdauer betrug 48 Stunden. Die Versuche wurden in der gleichen Weise wie die der vorhergehenden Reihe ausgeführt. Die HBr-Abspaltung wurde mit alkoholischer Kalilauge vorgenommen.

150 ccm Säure: Versuchsdaten vgl. S. 166, Vers. Nr. 26.

81. **400 ccm Säure**: 1,46 g Polym.-Prod., Erw. 75°, Schmelzpunkt 133°; 0,29 g Diindol, Schmp. 106°; 0,98 g Extraktionsrückstand, Erw. 132°, Schmp. 151°; umkryst.: 0,79 g Triindol, Schmp. 167°.

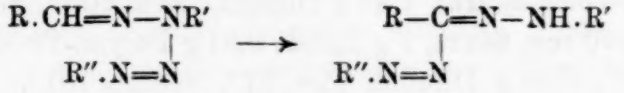
Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen

Über die Kupplungsreaktion zwischen Aldehydrazonen und Diazoverbindungen. Zur Kenntnis der Formazylbildung

Von **M. Busch** und **Richard Schmidt**

(Eingegangen am 23. Juni 1931)

Wie schon früher dargelegt wurde[1]), ist die Formazylsynthese aus Aldehydrazonen an die Gegenwart eines Iminwasserstoffs im Hydrazinrest gebunden; hier greift die Diazoverbindung ein und es entstehen primär Tetrazene, „Diazohydrazone", die sich, falls R′ = Aryl, momentan in die beständigen Formazylkörper umlagern:

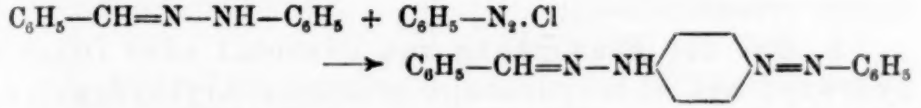


Wir haben nun auch den direkten experimentellen Beweis für diese Auffassung erbringen können, indem wir ein Diazohydrazon der bezeichneten Art als krystallinen, sehr unbeständigen Körper zu fassen vermochten; es verpufft beim Schmelzen (gegen 55°) und lagert sich in Lösung schon bei Zimmertemperatur mehr oder weniger schnell in die Formazylverbindung um. Demgegenüber sind Diazohydrazone, in denen R Alphyl, recht stabil, d. h. sie stellen sich nicht in die Formazylform um.[2])

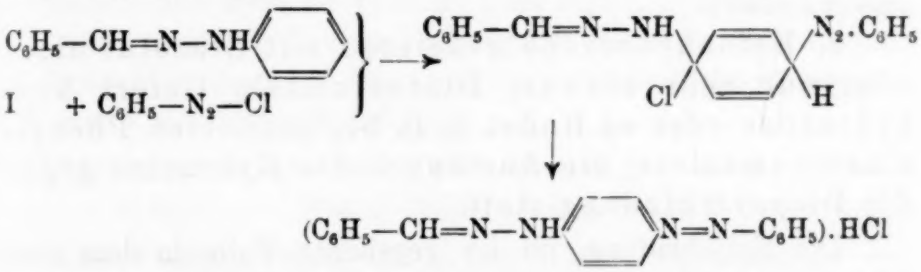
Zur Gewinnung von Formazylverbindungen aus Aldehydrazonen muß man nach dem Vorgang H. v. Pechmanns bekanntlich in alkalischem Medium, d. h. mit Diazotat arbeiten; quantitativ weit günstiger verläuft übrigens der Prozeß, wenn man die Kupplung in Alkaliacetatlösung vornimmt. Keton-

[1]) Ber. **59**, 1162 (1920).
[2]) Wohl u. Schiff, Ber. **33**, 2741 (1900).

hydrazone werden von Diazotat kaum angegriffen, reagieren aber mit Diazoniumsalz, wobei der Verlauf des Prozesses sich je nach Wahl der Komponenten verschieden gestaltet.[1]) Über die Reaktion zwischen den Aldehydrazonen primärer Arylhydrazine und Diazoniumsalz liegen, soviel wir sehen, noch keine Beobachtungen vor; sie führt, wie wir fanden, nicht zu Formazylverbindungen, sondern die Kupplung vollzieht sich am Kern des Arylhydrazins. Es resultieren also Benzolazo-hydrazone, z. B.:



Wir sehen hier den analogen Vorgang, wie wir ihn bei Hydrazonen sekundärer Arylhydrazine mit Diazohydroxyd festgestellt haben[2]) und wir können heute hinzufügen, daß auch letzterer mit Diazoniumsalz weit glatter verläuft. Der Iminwasserstoff des Hydrazons spielt hier bei der Kupplung offenbar keine Rolle. Im Sinne der heutigen Auffassung über den Mechanismus des Kupplungsprozesses spielt sich der Vorgang z. B. folgendermaßen ab:



Es resultiert das Benzal-(4-phenylazo-)phenylhydrazon. Zu unserer Überraschung erhielten wir die gleiche Azoverbindung, als wir p-Nitrophenyldiazoniumchlorid mit Benzalphenylhydrazon zusammenbrachten. Da wir außer dem genannten Azokörper noch Benzal-p-nitrophenylhydrazon in der Reaktionsflüssigkeit vorfanden, war der Hinweis auf den merkwürdigen Verlauf des Prozesses gegeben. Zunächst vertauscht das Nitrodiazoniumsalz partiell seine Rolle mit dem Hydrazin des Hydrazons:

---

[1]) M. Busch u. K. Schmidt, dies. Journ. **129**, 151 (1930).
[2]) Ber. **63**, 1950 (1930).

II $C_6H_5-CH=N-NH-C_6H_5 + O_2N-C_6H_4-N_2-Cl$
$\longrightarrow C_6H_5-CH=N-NH-C_6H_4-NO_2 + C_6H_5-N_2-Cl$

Das hierbei entstandene Phenyldiazoniumchlorid kuppelt nun mit noch unverändertem Benzal-phenylhydrazon nach I und so fällt wieder Benzal-(4-phenylazo-)phenylhydrazon an. Ähnliche Vorgänge konnten übrigens auch bei der Kupplung von Diazoniumsalz mit Ketonhydrazonen festgestellt werden.[1]) Das Ergebnis der Untersuchungen über das Verhalten der Hydrazone beim Kupplungsprozeß läßt sich jetzt in folgende Regeln zusammenfassen:

1. Bei der Einwirkung von Diazotat oder Diazohydroxyd auf Aldehydrazone primärer Arylhydrazine entstehen Formazylverbindungen, Diazoniumsalz führt dagegen zu Azohydrazonen.

2. Hydrazone sekundärer Hydrazine reagieren mit Diazotat bzw. mit Diazohydroxyd nur schwer, besser mit Diazoniumsalz. In beiden Fällen erfolgt die Kupplung am Kern des Hydrazinrestes, es resultieren also Azohydrazone. Fehlt dem Hydrazinrest ein kupplungsfähiger Kern, so bleibt das Hydrazon unverändert.

3. Ketonhydrazone reagieren mit Diazotat nicht oder nur sehr schwer; Diazoniumsalz liefert Azohydrazone oder es findet (z. B. bei nitrierten Phenyldiazoniumsalzen) ein Austausch des Hydrazins gegen die Diazoverbindung statt.

Die Entscheidung, ob im gegebenen Falle in dem stets intensiv gefärbten Reaktionsprodukt eine Formazylverbindung oder ein Azohydrazon vorliegt, läßt sich im allgemeinen leicht und schnell treffen. Die Azohydrazone weisen im Gegensatz zu den Formazylverbindungen deutlich basische Eigenschaften auf und werden aus ätherischer Lösung mit Salzsäure als tief dunkle bis fast schwarze Salze gefällt. Konz. H_2SO_4 nimmt die meist dunkelroten bis braunroten Formazylverbindungen mit mißfarbig braunen oder grünen Tönen auf, während die gelben bis rotgelben Azohydrazonbasen schön rote bis blaurote Färbungen geben. Beim Kochen mit verdünnter

[1]) M. Busch u. K. Schmidt, dies. Journ. (2) **129**, 151 (1930).

Schwefelsäure spalten die Azohydrazone den betreffenden Aldehyd oder das Keton ab, während bei den Formazylverbindungen je nach den Bedingungen Phentriazine oder bei reduzierender Spaltung Hydrazine und Hydrazide resultieren.[1])

Versuche

Phenyldiazo-benzalphenylhydrazon (1-Benzal-2,4-diphenyl-tetrazen)

$$C_6H_5-CH=N-N(-N=N-C_6H_5)-C_6H_5$$

In die auf 0° abgekühlte Lösung von 5 g Benzalphenylhydrazon und 7,5 g Natriumacetat in 300 ccm Alkohol wurde die aus 2,4 g Anilin bereitete Diazoniumchloridlösung unter guter Kühlung eingetropft. Die Reaktion setzt unter Gelbfärbung der Flüssigkeit und geringer Gasentwicklung ein; nachdem die Flüssigkeit noch etwa 15 Minuten in Eiswasser gestanden, hatten sich neben Kochsalz goldgelbe, zu Büscheln vereinigte Blättchen abgeschieden. Das Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser bis zur Entfernung des Natriumchlorids gewaschen und dann im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet, wobei sich nach einiger Zeit eine Färbung der Substanz nach Braunrot bemerkbar machte. Das trockene Produkt färbt sich gegen 50° braun und verpufft bei 55°.

4,92 mg Subst.: 0,819 ccm N (15°, 739 mm).

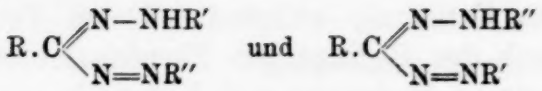
$C_{19}H_{16}N_4$ Ber. N 18,68 Gef. N 19,17

Das Tetrazen wird von Äther leicht aufgenommen; die Lösung färbt sich alsbald rot und beim Verdunsten des Lösungsmittels krystallisiert Formazylbenzol aus; die Umlagerung des Tetrazens geht also außerordentlich leicht vonstatten. An einigen Beispielen haben wir weiterhin den quantitativen Verlauf der Kupplungsreaktion mit Aldehydrazonen bei Verwendung von Diazotat und von Diazohydroxyd geprüft und bei dieser Gelegenheit nochmals die von H. v. Pechmann[2]) bereits behandelte Frage gestreift, ob aus den Hydrazonen

$$R-CH=N-NH=R' \quad \text{und} \quad R-CH=N-NH=R''$$

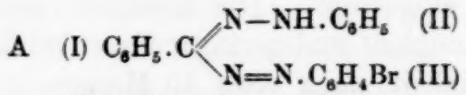
[1]) Vgl. H. v. Pechmann, Ber. 27, 1684 (1894).
[2]) Ber. 27, 1679 (1894).

die Isomeren



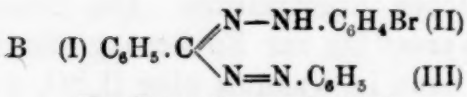
anfallen, oder identische Produkte, d. h. ob Isomerie (Desmotropie) oder Tautomerie hier obwaltet. v. Pechmann hat an Hand einer Reihe von Verbindungen, in denen R′ und R″ gleich Phenyl und Tolyl, die Frage bekanntlich in dem Sinne entschieden, daß „gemischte Formazylverbindungen“ trotz der großen Ähnlichkeit ihrer Eigenschaften nicht als identisch oder tautomer, sondern als isomer zu betrachten sind, daß die Isomeren aber unter dem Einfluß von Reagenzien sich ineinander umlagern können.

Wir haben die beiden Isomeren



III-p-Brom-formazylbenzol

und



II-p-Brom-formazylbenzol

A aus Benzalphenylhydrazon und p-Brom-phenyldiazotat, B aus Benzal-p-bromphenylhydrazon und Phenyldiazotat aufgebaut und dabei ebenso wie v. Pechmann Produkte bekommen, die sehr große Ähnlichkeit in ihren Eigenschaften aufweisen, aber nicht identisch sind. Wir erhielten im ersten Falle (A) ein prächtig krystallisiertes Formazylbenzol, das nach sehr häufigem Umkrystallisieren den konstanten Schmp. 189° aufweist, bei B ein von dem ersten kaum zu unterscheidendes Produkt, das, vollkommen rein, bei 191° schmilzt. Der Mischschmelzpunkt wurde bei 186—187° gefunden. Unsere Beobachtung stimmt also mit denen v. Pechmanns überein: es existieren die beiden Isomeren A und B. Sie scheinen sich auch in Lösung nicht leicht ineinander umzulagern, selbst in siedendem Xylol trat keine Veränderung ein. Im Schmelzfluß erfolgt partielle Zersetzung, so daß harzige Produkte zurückgewonnen wurden.

Die beiden p-Brom-Formazylbenzole

III-p-Brom-formazylbenzol,

(I) $C_6H_5.C\begin{cases} N-NH.C_6H_5 \text{ (II)} \\ N=N.C_6H_4-Br \text{ (III)} \end{cases}$

aus Benzal-phenylhydrazon und p-Bromphenyl-diazotat. 3,9 g Hydrazon werden in 250 ccm Alkohol gelöst; ferner stellt man eine Diazoniumsalzlösung aus 3,5 g p-Bromanilin in 25 ccm Alkohol, 2 g konz. HCl und 1,5 g $NaNO_2$ her. Diese beiden Lösungen läßt man gleichzeitig in auf 30—40° erwärmtes, alkoholisches Kali (5 g KOH in 25 g Alkohol) fließen, so daß Hydrazon und Diazotat in etwa äquimolekularer Menge in der alkalischen Flüssigkeit zusammentreffen. Wie schon die sofort einsetzende Stickstoffentwicklung andeutet, führt der Prozeß bei diesem Pechmannschen Verfahren keineswegs glatt zur Formazylbildung; durch partiellen Zerfall der Diazoverbindung wird die Ausbeute an Formazyl sehr beeinträchtigt. Nachdem die Reaktionsflüssigkeit sich abgekühlt und einige Stunden gestanden, wird das abgeschiedene Produkt, dem das entstandene KCl beigemengt, entweder zur Entfernung des Chlorids mit Wasser behandelt oder die Formazylverbindung mit Aceton aufgenommen; beim Verdunsten des Acetons bleibt das entstandene Brom-formazylbenzol krystallin, aber sehr unrein zurück. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol, dann aus Aceton, gewinnt man die Substanz in metallisch glänzenden, dunkelrotbraunen Nädelchen mit lebhaftem, gelbem Reflex. Diese schmelzen in reinem Zustand bei 189° zu dunkelviolettrotem Öl. Die Ausbeute betrug nur etwa 10% der berechneten. In Benzol und Xylol bei Siedetemperatur leicht löslich, auch ziemlich leicht in Aceton, erheblich schwerer in siedendem Alkohol. In konz. H_2SO_4 löst sich die Substanz dunkelbraun bis rotbraun.

6,73 mg Subst.: 0,880 ccm N (20°, 731 mm).

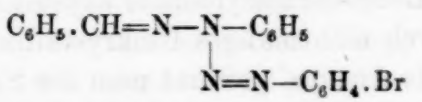
$C_{19}H_{15}N_4Br$ Ber. N 14,78 Gef. N 14,65

Weit günstiger in quantitativer Hinsicht verläuft die Kupplung in Alkaliacetatlösung.

4,5 g p-Bromanilin wurden in salzsaurer Lösung diazotiert, bei etwa 0° 20 g Natriumacetat, gelöst in 60 ccm Wasser,

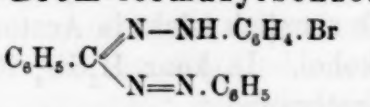
hinzugegeben und diese Flüssigkeit in die Lösung von 4,2 g Benzalphenylhydrazon in 300 ccm Alkohol bei −5° eingetragen. Dabei kommt die entstandene Formazylverbindung als bronzeglänzendes, dunkel rotbraunes Produkt zur Abscheidung; man reinigt es zweckmäßig zunächst durch Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol und gewinnt dadurch lebhaft metallisch glänzende, rotbraune Nadeln, die schon bei 184° schmelzen; nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aceton steigt der Schmelzpunkt auf 189°. Ausbeute an reinem Produkt etwa 50% der berechneten. Sehr schön, in derben, blättrigen Krystallen fällt dies Formazylbenzol auch aus Xylol an; wie bereits bemerkt, wird das Sieden in Xylol gut vertragen.

Bei einem weiteren Versuch haben wir die Antidiazotatlösung aus Bromanilin mit Essigsäure schwach angesäuert und diese dann in die alkoholische Hydrazonlösung eingetragen; dabei fiel zunächst ein orangegelbes, breiiges Produkt aus, das sich in der Flüssigkeit innerhalb kurzer Frist dunkel rotbraun färbte und in die Formazylverbindung überging. Das zu einer zähen Masse zusammengeballte Produkt lieferte, in der oben angegebenen Weise gereinigt, das Formazylderivat wieder in einer Ausbeute von 50%. Wir führen diesen Versuch an, da in dem primär entstandenen, gelben Produkt sicherlich das Diazohydrazon



vorliegt, die Bildung des Zwischenproduktes also wieder deutlich in Erscheinung tritt.

II-p-Brom-formazylbenzol,



aus Benzal-p-Bromphenylhydrazon und Phenyldiazotat

Die Komponenten wurden zunächst nach dem Pechmannschen Verfahren zusammengebracht. Das vom Kaliumchlorid befreite Reaktionsprodukt krystallisiert aus Alkohol in Nädelchen, aus Aceton in derberen, blättrigen, dunkelrotbraunen Gebilden, mit lebhaftem, gelbem, metallischem Reflex. Schmelzpunkt 191°. Leicht löslich in Benzol, weniger leicht in Aceton

und sehr schwer in Alkohol, auch in der Wärme. Die Substanz zeigt ähnliche Löslichkeit, wie das oben beschriebene Isomere, wird aber von den verschiedenen Solvenzien durchweg etwas schwerer aufgenommen. Die Lösung in konz. H_2SO_4 ist dunkel rotbraun. Die Ausbeute an Formazylverbindung betrug etwa 10%, ist also nicht besser wie bei dem Isomeren. Der Mischschmelzpunkt mit dem Isomeren wurde bei 186 bis 187° gefunden.

4,96 mg Subst.: 0,659 ccm N (19°, 735 mm).

$C_{19}H_{15}N_4Br$ Ber. N 14,78 Gef. N 15,01

Bei der Kupplung von Benzal-bromphenylhydrazon mit diazotiertem Anilin in Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat hatten wir den gleichen günstigen Erfolg wie bei Benzalphenylhydrazon und Bromphenyldiazoniumsalz, d. h. die Ausbeute an Formazylverbindung stieg gegenüber der beim Pechmannschen Verfahren von 10 auf 50%. Zur Reinigung größerer Mengen dieses Formazylderivates krystallisiert man zweckmäßig zunächst aus Benzol-Alkohol, dann aus Xylol und schließlich aus Aceton.

Ein ähnliches günstiges Resultat ergab die Kupplung von p-Nitrophenyldiazohydrat mit Benzalphenylhydrazon.

4 g Hydrazon wurden in so viel Alkohol gelöst, daß in der Kälte keine oder keine wesentliche Abscheidung erfolgt, wozu etwa 300 ccm Alkohol erforderlich. Gleichzeitig bereitet man Diazoniumsalz aus 3 g p-Nitranilin, übersättigt die Lösung mit Lauge und neutralisiert mit Essigsäure, alles bei ständiger Kühlung unter 0°. Die Diazohydratlösung läßt man nun bei −5° in die Hydrazonlösung langsam einfließen, wobei die Flüssigkeit sich allmählich dunkel rotbraun färbt. Nachdem die Operation beendet, kann man auf weitere Kühlung verzichten, läßt aber die Flüssigkeit noch einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Das dabei abgeschiedene dunkel rotbraune Krystallpulver wurde nach den Angaben von Wedekind und Stauwe[1]), die das III-Nitroformazylbenzol aus dem Benzoylameisensäurephenylhydrazon gewannen, aus Methylalkohol unter Zugabe von etwas verdünnter Schwefelsäure

[1]) Ber. 31, 1756 (1898).

umkrystallisiert und mit dem genannten Formazylderivat identisch befunden. Ausbeute 37% der berechneten. Die Lösung der Substanz in konz. H_2SO_4 ist im ersten Augenblick dunkelviolett, dann schlägt die Farbe in dunkel schmutziggrün um. Ein nach dem v. Pechmannschen Verfahren bereitetes Präparat zeigte die gleichen Eigenschaften, jedoch war die Ausbeute hier sehr gering.

Benzalphenylhydrazon und Phenyldiazoniumchlorid

5 g Hydrazon wurden in 200 ccm Benzol gelöst, 20 ccm absoluten Alkohols hinzugegeben und in die auf 0° abgekühlte Lösung 4 g festes Diazoniumsalz in kleinen Portionen eingetragen, wobei die Flüssigkeit sich unter schwacher Stickstoffentwicklung tief blauviolett färbt. Nachdem die Flüssigkeit noch etwa 2 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden, hatte sich das tiefblau gefärbte Hydrochlorid des Benzal-(4-phenylazo)-phenylhydrazons

$$C_6H_5—CH=N—NH—C_6H_4—N=N—C_6H_5$$

in reichlicher Menge (etwa $2^1/_2$ g) abgesetzt. Die durch Übergießen des Salzes mit Ammoniak in Freiheit gesetzte, orangegelbe Base löst sich in konz. H_2SO_4 schön gelbrot; aus Alkohol wurde sie in glänzenden, orangefarbenen Nädelchen gewonnen, die den in der Literatur[1]) angegebenen Schmelzpunkt von 169° aufwiesen, auch ergab die Analyse die entsprechenden Daten.

0,1207 g Subst.: 0,3369 g CO_2, 0,0614 g H_2O. — 3,501 mg Subst.: 0,589 ccm N (19°, 732 mm).

$C_{19}H_{16}N_4$	Ber. C 76,05	H 5,34	N 18,68
	Gef. „ 76,13	„ 5,69	„ 18,94

Aus der eingeengten Reaktionsflüssigkeit konnte eine minimale Menge Formazylbenzol isoliert werden.

Benzal-phenylhydrazon und p-Nitrophenyldiazoniumchlorid

5 g Hydrazon wurden in 200 ccm Benzol unter Zugabe von 20 ccm absolutem Alkohol aufgenommen und in diese Lösung 5 g Nitrophenyldiazoniumsalz in kleinen Portionen ein-

[1]) Tröger, Berlin u. Franke, Arch. f. Pharm. 244, 328 (1906).

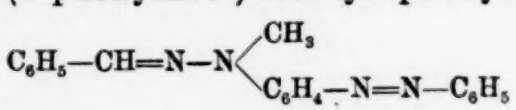
getragen. Dabei färbt sich die Flüssigkeit unter schwacher Gasentwicklung tief braunrot, zugleich beginnt die Abscheidung des dunkelblauen Hydrochlorids des Benzal-(4-phenylazo-)phenylhydrazons (vgl. oben). Aus dem Filtrat des genannten Salzes erhält man beim Verdunsten des Lösungsmittels Benzal-p-nitrophenylhydrazon, das durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt und mit dem aus Benzaldehyd und p-Nitrophenylhydrazin bereiteten Hydrazon identisch befunden wurde.

Benzal-methylphenylhydrazon und Phenyldiazoniumchlorid

Nachdem die Kupplung von Nitrophenyl-diazohydroxyd mit dem Hydrazon in sehr geringer Ausbeute Benzal-(p-nitrobenzolazo)-methylphenylhydrazon liefert[1]), war noch der Verlauf des Prozesses bei Verwendung von Diazoniumsalz zu verfolgen.

4 g Hydrazon wurden in 120 ccm Aceton unter Zugabe von 20 ccm Alkohol gelöst und 4 g festes Phenyldiazoniumchlorid bei 0° eingetragen. Da das Salz nur sehr langsam aufgenommen wurde, ließen wir die Flüssigkeit unter öfterem Umschütteln auf Zimmertemperatur sich erwärmen, wobei unter Dunkelfärbung eine nur schwache Stickstoffentwicklung zu beobachten war. Nachdem auch nach längerer Zeit (2 Tage) das Salz der erwarteten Azoverbindung nicht zur Abscheidung kam, wurde das Aceton zum größeren Teil im Vakuum abdestilliert, in den Rückstand etwas gasförmige HCl eingeleitet und nun mit reichlich Äther versetzt. Auf diese Weise wurde eine allerdings geringe Menge eines tiefblauen Salzes erhalten. Die mit NH_3 in Freiheit gesetzte Base ist gelb; sie läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren und wird dabei in orangegelben, glänzenden Blättchen vom Schmp. 156° erhalten. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Aceton, schwerer in Alkohol.

Der Stickstoffgehalt der Base entspricht dem des erwarteten Benzal-(4-phenylazo-)-methyl-phenyl-hydrazons.



[1]) Ber. 63, 1950 (1930).

3,725 mg Subst.: 0,598 ccm N (19°, 739 mm).

$C_{20}H_{18}N_4$ Ber. N 17,84 Gef. 18,25

Wir haben bei dem vorliegenden Versuch auch in Benzol gearbeitet, jedoch trat hier starke Verschmierung des Reaktionsproduktes ein. Quantitativ viel günstiger verläuft die Reaktion zwischen Benzal-methyl-phenyl-hydrazon und p-Nitrophenyldiazoniumchlorid.

Die energischere Wirkung des letzteren gegenüber der nicht nitrierten Diazoniumverbindung kommt auch hier deutlich zum Ausdruck.

4 g Hydrazon wurden in 150 ccm Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur 3,5 g Nitrophenyldiazoniumchlorid eingetragen. Nach etwa 2 Stunden hatten sich 1,3 g eines tief blauvioletten Salzes abgeschieden. Die mit NH_3 in Freiheit gesetzte Base krystallisierte aus Amylalkohol in braunroten, bronzeglänzenden Prismen, die bei 201° schmolzen und sich identisch erwiesen mit dem von E. Bamberger[1]) erhaltenen Kupplungsprodukt. Die Ausbeute beträgt 18% der berechneten, während mit Diazohydroxyd nach Bamberger nur etwa 5% anfallen.

[1]) Ber. 29, 1387 (1896).